

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-309734

(P2000-309734A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 M 5/00		H 0 1 J 9/02	E
H 0 1 J 9/02		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数51 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-16529(P2000-16529)
 (22) 出願日 平成12年1月26日 (2000.1.26)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-37957
 (32) 優先日 平成11年2月17日 (1999.2.17)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-42559
 (32) 優先日 平成11年2月22日 (1999.2.22)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-43742
 (32) 優先日 平成11年2月22日 (1999.2.22)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (72) 発明者 富田 康子
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 古瀬 剛史
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
 ノン株式会社内
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

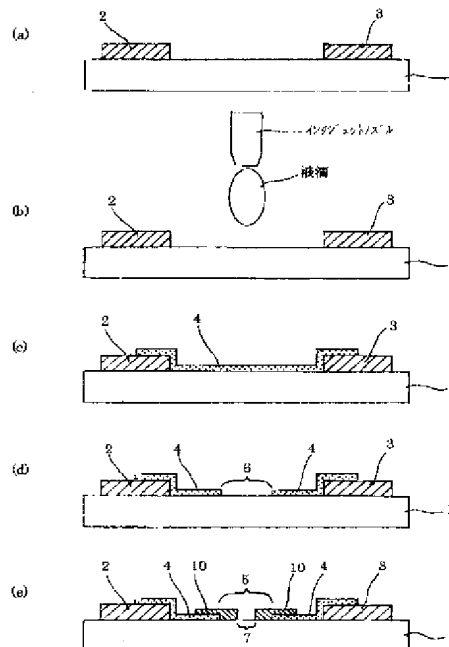
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク、導電性膜、電子放出素子、電子源および画像形成装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット方式を用いて、形状バラツキの小さい導電性膜を安定性・再現性良く作製し、また、良好な電子放出特性を有する電子放出素子、均一性が高く良好な電子放出素子を多数配置した電子源、さらには均一性が高く良好な表示品位の画像形成装置を提供する。

【解決手段】 電子放出素子の製造方法であって、基体上に配置された一対の電極間をつなぐように、主溶媒である窒素を含む溶剤と、金属元素または半導体元素を含む液体を付与する工程と、前記液体が付与された基体を加熱することで導電性膜を形成する工程と、前記一対の電極間に電圧を印加することにより、電子放出部を形成する工程とを有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 主溶媒である窒素を含む溶剤と、金属元素または半導体元素を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項2】 前記金属は、下記一般式(Ⅰ)で表されるカルボン酸金属塩の状態で含有されることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用インク。

【化1】 $(C_nH_{(2n+1)}COO)_mM$ (Ⅰ)
(式(Ⅰ)中、Mは金属、nは0～30の整数、mは1～4の整数を示す。)

【請求項3】 前記カルボン酸金属塩の金属が白金族元素であることを特徴とする請求項2に記載のインクジェット用インク。

【請求項4】 前記カルボン酸金属塩のカルボン酸が、前記一般式(Ⅰ)においてn=0～3のものであることを特徴とする請求項2又は3に記載のインクジェット用インク。

【請求項5】 前記インクに含まれる、前記窒素を含む溶剤が50重量%以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項6】 前記窒素を含む溶剤の表面張力が、温度25℃において、30dyn/cm以上であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項7】 前記窒素を含む溶剤が、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピリジン、ピロール、N-メチル-2-ピロリドン及びモノエタノールアミンのうちから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項8】 導電性膜の製造方法であって、

(A) 基体を用意する工程、

(B) 前記基体上に、主溶媒である窒素を含む溶剤と、金属元素または半導体元素を含有する液体を付与する工程、

(C) 前記液体が付与された基体を加熱することで導電性膜を形成する工程、を有することを特徴とする導電性膜の製造方法。

【請求項9】 前記金属は、下記一般式(Ⅰ)で表されるカルボン酸金属塩の状態で含有されることを特徴とする請求項8に記載の導電性膜の製造方法。

【化2】 $(C_nH_{(2n+1)}COO)_mM$ (Ⅰ)
(式(Ⅰ)中、Mは金属、nは0～30の整数、mは1～4の整数を示す。)

【請求項10】 前記カルボン酸金属塩の金属が白金族元素であることを特徴とする請求項9に記載の導電性膜の製造方法。

【請求項11】 前記カルボン酸金属塩のカルボン酸が、前記一般式(Ⅰ)においてn=0～3のものであることを特徴とする請求項9又は10に記載の導電性膜の

製造方法。

【請求項12】 前記液体に含まれる、前記窒素を含む溶剤が50重量%以上であることを特徴とする請求項8乃至11のいずれかに記載の導電性膜の製造方法。

【請求項13】 前記窒素を含む溶剤の表面張力が、温度25℃において、30dyn/cm以上であることを特徴とする請求項8乃至12のいずれかに記載の導電性膜の製造方法。

【請求項14】 前記窒素を含む溶剤が、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピリジン、ピロール、N-メチル-2-ピロリドン及びモノエタノールアミンのうちから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項8乃至12のいずれかに記載の導電性膜の製造方法。

【請求項15】 前記液体は、インクジェット法により、前記基体上に付与されることを特徴とする請求項8乃至14のいずれかに記載の導電性膜の製造方法。

【請求項16】 前記基体を用意する工程は、前記基体表面の表面エネルギーを調整する工程を有すること特徴とする請求項8乃至15のいずれかに記載の導電性膜の製造方法。

【請求項17】 前記表面エネルギーを調整する工程は、ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液を前記基体に接触させる工程を有することを特徴とする請求項16に記載の導電性膜の製造方法。

【請求項18】 前記ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液を前記基体に接触させる工程は、前記ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液に、前記基体を浸漬させる工程であることを特徴とする請求項17に記載の導電性膜の製造方法。

【請求項19】 導電性膜の製造方法であって、

(A) 基体を用意する工程、

(B) ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液を前記基体上に付与する工程、

(C) 前記基体上に導電性膜形成用材料を含む液体を付与する工程、

(D) 前記基体上に付与した液体を加熱焼成することで導電性膜を形成する工程、を有することを特徴とする導電性膜の製造方法。

【請求項20】 前記ポリシロキサンが、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、カルボキシル変性ポリシロキサン、メタクリル変性ポリシロキサン、フェノール変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、メチルスチリル変性ポリシロキサンの中から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする、請求項19に記載の導電性膜の製

造方法。

【請求項21】 前記ポリシロキサンが、アミノ基を有することを特徴とする、請求項19に記載の導電性膜の製造方法。

【請求項22】 前記酸が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、クエン酸、アジピン酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、アスコルビン酸、グルコン酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、硝酸の中から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする、請求項19に記載の導電性膜の製造方法。

【請求項23】 前記有機珪素化合物が、変性ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、アミノ・アルコキシ変性ポリシロキサンの中から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする、請求項19に記載の導電性膜の製造方法。

【請求項24】 前記ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液を前記基体に接触させる工程は、前記ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液に、前記基体を浸漬する工程であることを特徴とする請求項19乃至23のいずれかに記載の導電性膜の製造方法。

【請求項25】 前記液体は、インクジェット法により、前記基体上に付与されることを特徴とする請求項19乃至24のいずれかに記載の導電性膜の製造方法。

【請求項26】 導電性膜の製造方法であって、

(A) 基体を用意する工程、

(B) 前記基体表面の水に対する接触角を70°以上に制御する工程、

(C) 前記基体上に導電性膜形成用材料を含む液体を付与する工程、

(D) 前記液体を付与した基体を加熱することで導電性膜を形成する工程、を有することを特徴とする導電性膜の製造方法。

【請求項27】 前記液体は、インクジェット法により、前記基体上に付与されることを特徴とする請求項26に記載の導電性膜の製造方法。

【請求項28】 前記液体の表面張力が30dyn/cm以下であることを特徴とする請求項26又は27に記載の導電性膜の製造方法。

【請求項29】 電子放出素子の製造方法であって、

(A) 基体上に配置された一対の電極間をつなぐように、主溶媒である窒素を含む溶剤と、金属元素または半導体元素を含有する液体を付与する工程、

(B) 前記液体が付与された基体を加熱することで導電性膜を形成する工程、

(C) 前記一対の電極間に電圧を印加することにより、電子放出部を形成する工程、を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項30】 前記金属は、下記一般式(I)で表されるカルボン酸金属塩の状態を含有されることを特徴と

する請求項29に記載の電子放出素子の製造方法。

【化3】 $(C_nH_{(2n+1)}COO)_mM$ (I)

(式(I)中、Mは金属、nは0~30の整数、mは1~4の整数を示す。)

【請求項31】 前記カルボン酸金属塩の金属が白金族元素であることを特徴とする請求項30に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項32】 前記カルボン酸金属塩のカルボン酸が、前記一般式(I)においてn=0~3のものであることを特徴とする請求項30又は31に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項33】 前記液体に含まれる、前記窒素を含む溶剤が50重量%以上であることを特徴とする請求項29乃至32のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項34】 前記窒素を含む溶剤の表面張力が、温度25℃において、30dyn/cm以上であることを特徴とする請求項29乃至33のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項35】 前記窒素を含む溶剤が、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピリジン、ピロール、N-メチル-2-ピロリドン及びモノエタノールアミンのうちから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項29乃至33のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項36】 前記液体は、インクジェット法により、前記基体上に付与されることを特徴とする請求項29乃至35のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項37】 前記基体上に液体を付与する工程の前に、前記基体表面の表面エネルギーを調整する工程を有することを特徴とする請求項29乃至36のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項38】 前記表面エネルギーを調整する工程は、ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液を前記基体に接触させる工程を有することを特徴とする請求項37に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項39】 前記ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液を前記基体に接触させる工程は、前記ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液に、前記基体を浸漬させる工程であることを特徴とする請求項38に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項40】 電子放出素子の製造方法であって、

(A) 基体上に第一および第二の電極を形成する工程、

(B) ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液を前記基体に接触させる工程、

(C) 前記第一および第二の電極間をつなぐように導電性膜形成用材料を含む液体を付与する工程、

(D) 前記基体上に付与した液体を加熱焼成することで導電性膜を形成する工程、

(E) 前記第一および第二の電極間に電圧を印加することで電子放出部を形成する工程、を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項41】 前記ポリシロキサンが、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、カルボキシル変性ポリシロキサン、メタクリル変性ポリシロキサン、フェノール変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、メチルスチリル変性ポリシロキサンの中から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする、請求項42に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項42】 前記ポリシロキサンが、アミノ基を有することを特徴とする、請求項40に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項43】 前記酸が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、クエン酸、アジピン酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、アスコルビン酸、グルコン酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、硝酸の中から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする、請求項40に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項44】 前記有機珪素化合物が、変性ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、アミノ・アルコキシ変性ポリシロキサンの中から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする、請求項40に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項45】 前記ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液を前記基体に接触させる工程は、前記ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液に、前記基体を浸漬する工程であることを特徴とする請求項40乃至44のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項46】 前記液体は、インクジェット法により、前記基体上に付与されることを特徴とする請求項40乃至45のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項47】 電子放出素子の製造方法であって、
(A) 基体上に第一および第二の電極を形成する工程、
(B) 前記基体表面の水に対する接触角を70°以上に制御する工程、

(C) 前記基体上の第一および第二の電極間をつなぐように導電性膜形成用材料を含む液体を付与する工程、

(D) 前記液体を付与した基体を加熱することで導電性膜を形成する工程、

(E) 前記第一および第二の電極間に電圧を印加することで電子放出部を形成する工程、を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項48】 前記液体は、インクジェット法により、前記基体上に付与されることを特徴とする請求項47に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項49】 前記液体の表面張力が30dyne/cm以下であることを特徴とする請求項47又は48に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項50】 基体上に電子放出素子が複数配置された電子源の製造方法であって、前記電子放出素子が、請求項29乃至49のいずれかに記載の製造方法により形成されることを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項51】 電子源と、画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法であって、前記電子源が、請求項50に記載の製造方法により形成されることを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット用のインク、各種電子デバイスに用いられる導電性膜および電子放出素子、該電子放出素子を用いた電子源および該電子源を用いた画像形成装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子放出素子としては大別して熱電子放出素子と冷陰極電子放出素子の2種類のものが知られている。冷陰極電子放出素子には電界放出型（以下、「FE型」と称す。）、金属／絶縁層／金属型（以下、「MIM型」と称す。）や表面伝導型電子放出素子等がある。

【0003】FE型の例としては、W. P. Dyke and W. W. Dolan, "Field Emission", *Advance in Electron Physics*, 8, 89 (1956)あるいはC. A. Spindt, "Physical Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones", *J. Appl. Phys.*, 47, 5248 (1976)等に開示されたものが知られている。

【0004】MIM型の例としては、C. A. Mead, "Operation of Tunnel-Emission Devices", *J. Appl. Phys.*, 32, 646 (1961)等に開示されたものが知られている。

【0005】表面伝導型電子放出素子の例としては、M. I. Elinson, *Radio Eng. Electron Phys.*, 10, 1290 (1965)等に開示されたものがある。

【0006】表面伝導型電子放出素子は、基板上に形成された小面積の薄膜に、膜面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するものである。この表面伝導型電子放出素子としては、前記エリンソン等

による SnO_2 薄膜を用いたもの、Au薄膜によるもの[G. Dittmer: "Thin Solid Films", 9, 317 (1972)], $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 薄膜によるもの[M. Hartwell and C. G. Fonstad: "IEEE Trans. ED Conf.", 519 (1975)], カーボン薄膜によるもの[荒木久 他: 真空, 第26巻, 第1号, 22頁 (1983)] 等が報告されている。

【0007】これらの表面伝導型電子放出素子の一例として、前述のM. Hartwellの素子構成を図10に模式的に示す。同図において1は基板である。4は導電性膜で、H型形状のパターンに形成された金属酸化物薄膜等からなり、通電処理により電子放出部5が形成されている。

【0008】また、図11(A)に特開平8-264112号公報に開示される表面伝導型電子放出素子の平面模式図を示す。また、図11(B)は、図11(A)の断面模式図である。図11(A)、図11(B)においては、1は基板、2、3は電極、4は導電性膜、5は電子放出部、6は第2の間隙、7は第1の間隙、10はカーボン膜である。この素子の製造方法を図12(a)～図12(d)を用いて説明する。

【0009】まず基板1上に、電極2、3を形成する(図12(a))。次に、電極2、3間を繋ぐ導電性膜4を形成する(図12(b))。そして、導電性膜4に電流を流す、所謂「通電処理」を施し、第2の間隙6を形成する(図12(c))。続いて、炭素化合物を含む雰囲気中で、電極2、3間に電圧を印加し、カーボン膜10を形成し、電子放出部5を形成する(図12(d))。

【0010】そして、上記電子放出素子をガラスなどの基板上に多数配列形成し、大画面のフラットパネルディスプレイの電子源として用いる試みがなされている。このように複数の素子を必要とする電子源に適用する場合には、各素子の導電性膜の形状の均一性が、電子源の均一性に直接的に影響する。

【0011】表面伝導型電子放出素子の製造方法において、スパッタ法や蒸着法を用いずに、導電性膜4を形成する方法が特開平8-55560号公報などに開示されている。その一例としては、有機金属化合物を含有する溶液をスピナーによって基体上に塗布後、所望の形状にパターンニングし、前記有機金属化合物を熱分解し導電性膜を得る方法である。さらに、特開平8-171850号、特開平8-277294号、特開平9-69334号、特開平9-245623号、特開平9-245625号、特開平10-12136号、特開平10-326559号公報等においては、インクジェット法によって、基体上に導電性膜形成用材料を含む液体(インク)の液滴を付与し、焼成することで、所望形状の導電性膜を形成する製造方法を開示している。更に、上記公報の

中には、上記導電性膜形成用材料を含む液体(インク)の基体への付与の工程に先立ち、基体表面を疎水化処理や親水化処理などすることが、開示されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】前述したインクジェット方式に用いるインク(導電性膜形成用材料を含む液体)によっては、その物性が、インクジェット方式にマッチングしないため、インクの吐出、および基板への付与が困難な場合があった。

【0013】また、上記導電性膜形成用材料として、水溶性有機金属化合物を用いた場合は、インクの主成分が水となる。そのためインク中に含まれるイオンが、上記水溶性有機金属化合物に悪影響を及ぼしインクの保存性が必ずしも十分でなかった。

【0014】また、インクジェット方式により導電性膜を形成するための材料を含む液体(インク)を基板上に付与する方法では、該基板表面の表面エネルギーと、インクの表面張力とが所望の関係ないと、基板上に付与した液滴(インク)の形状および該インクを焼成した後形成される導電性膜の形状を制御することが難しい。

【0015】そこで、上記溶液を基板上に付与する前に、該基板表面の表面エネルギーを調整することが考えられる。特に、上記電子放出素子やMIM素子やTFT素子など微小な導電性膜を必要とする電子デバイスを、対角数十インチの表示装置などに用いる場合には、大面積の基板上に均一性高く、導電性膜を形成しなければならない。しかしながら、表面エネルギーを調整するための処理剤を大面積基板に塗布しようとする、塗布むらが発生し、所望の形状の導電性膜を均一性高く、得ることができない場合があった。

【0016】例えば、上記処理剤としてフルオロアルキルシランを用いると、フルオロアルキルシランは反応性が高いためガラス基板表面上のシラノール基のほとんどと結合を形成する。そのため、液滴(インク)と接触する面の表面エネルギーが小さくなる。その結果、安定に液滴が形成できないほど基板表面の疎水性が高くなる場合があった。

【0017】あるいは、また、ヘキサメチルジシラザンを用いて基板表面の表面エネルギーを調整する場合は、基板の清浄度合いが重要となる。つまり、基板が十分に清浄化されておらず表面に汚れ等があると、その部分は、基板と疎水化処理剤が反応できないため、カップリング剤による表面エネルギー調整が不十分となったり、場所によって表面エネルギーのバラツキが生じたりしてしまうことがあった。

【0018】上記のような不十分な表面処理を行った基板上に、インクジェット法を用いて、導電性膜形成用材料を含む液体(インク)の液滴を付与し、焼成して形成された導電性膜を電子放出素子に用いた場合には、導電性膜に電子放出部を形成する工程等に影響を与え、電子

放出特性の再現性が低下する場合があった。また、前記電子放出素子を複数配置した電子源では、電子放出特性のばらつきとなり、問題であった。さらには、前記電子源と、蛍光体等の画像形成部材とを対向して配置し構成したフラットパネルディスプレイなどの画像形成装置においても、素子間の電子放出特性のばらつきが、画像品位の低下に結びつき、問題であった。

【0019】本発明は、このような問題を解決するためになされたものである。

【0020】すなわち、本発明の目的は、電子放出素子用の導電性膜や、各種電子デバイスに用いられる導電性膜を形成するためのインクジェット方式に用いる保存安定性が良好なインクを提供することであり、また、良好な電子放出特性を有する電子放出素子の製造方法、及び均一性が高く、特性の優れた電子源ならびに導電性膜の製造方法、さらには均一性が高く良好な表示品位の画像形成装置の製造方法を提供することを目的としている。

【0021】また、さらには、歩留りが高く、安価な電子放出素子、電子源及び画像形成装置の製造方法を提供することを目的としている。

【0022】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく成された本発明の構成は以下の通りである。

【0023】すなわち、本発明の第1は、インクジェット用インクであって、主溶媒である窒素を含む溶剤と、金属元素または半導体元素を含有することを特徴とするものである。

【0024】また、本発明の第2は、導電性膜の製造方法であって、基体を用意する工程と、前記基体上に、主溶媒である窒素を含む溶剤と、金属元素または半導体元素を含有する液体を付与する工程と、前記液体が付与された基体を加熱することで導電性膜を形成する工程とを有することを特徴とするものである。

【0025】また、本発明の第3は、導電性膜の製造方法であって、基体を用意する工程と、ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液を前記基体上に付与する工程と、前記基体上に導電性膜形成用材料を含む液体を付与する工程と、前記基体上に付与した液体を加熱焼成することで導電性膜を形成する工程とを有することを特徴とするものである。

【0026】また、本発明の第4は、導電性膜の製造方法であって、基体を用意する工程と、前記基体表面の水に対する接触角を 70° 以上に制御する工程と、前記基体上に導電性膜形成用材料を含む液体を付与する工程と、前記液体を付与した基体を加熱することで導電性膜を形成する工程とを有することを特徴とするものである。

【0027】また、本発明の第5は、電子放出素子の製造方法であって、基体上に配置された一対の電極間をつなぐように、主溶媒である窒素を含む溶剤と、金属元素

または半導体元素を含有する液体を付与する工程と、前記液体が付与された基体を加熱することで導電性膜を形成する工程と、前記一対の電極間に電圧を印加することにより、電子放出部を形成する工程とを有することを特徴とするものである。

【0028】また、本発明の第6は、電子放出素子の製造方法であって、基体上に第一および第二の電極を形成する工程と、ポリシロキサンを含む溶液または、有機珪素化合物と酸とを含む溶液を前記基体に接触させる工程と、前記第一および第二の電極間をつなぐように導電性膜形成用材料を含む液体を付与する工程と、前記基体上に付与した液体を加熱焼成することで導電性膜を形成する工程と、前記第一および第二の電極間に電圧を印加することで電子放出部を形成する工程とを有することを特徴とするものである。

【0029】また、本発明の第7は、電子放出素子の製造方法であって、基体上に第一および第二の電極を形成する工程と、前記基体表面の水に対する接触角を 70° 以上に制御する工程と、前記基体上の第一および第二の電極間をつなぐように導電性膜形成用材料を含む液体を付与する工程と、前記液体を付与した基体を加熱することで導電性膜を形成する工程と、前記第一および第二の電極間に電圧を印加することで電子放出部を形成する工程とを有することを特徴とするものである。

【0030】また、本発明の第8は、基体上に電子放出素子が複数配置された電子源の製造方法であって、前記電子放出素子が、上記本発明の第5乃至第7のいずれかの製造方法により形成されることを特徴とするものである。

【0031】また、本発明の第9は、電子源と、画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法であって、前記電子源が、上記本発明の第8の製造方法により形成されることを特徴とするものである。

【0032】

【発明の実施の形態】先ず、本発明が好ましく適用可能な電子デバイスの一例である、電子放出素子の基本的構成について図1(a)、図1(b)を用いて説明する。

【0033】図1(a)は平面模式図、図1(b)は図1(a)の断面模式図である。図1において、1は基体、2と3は電極、4は導電性膜、5は電子放出部である。

【0034】基体1としては、石英ガラス、Na等の不純物含有量を減少させたガラス、青板ガラス、青板ガラスにスパッタ法等により SiO_2 を積層した積層体、セラミックス及びSi基板等を用いることができる。しかし、特に、電子放出素子を画像表示装置に用いる場合には、後述する蛍光体などの画像表示部材を配置する部材には、一般にガラスを用いるため、後述する封着工程などを考慮して、基体1もガラスを用いることが好ましい。

【0035】対向する電極2, 3の材料としては、一般的な導体材料を用いることができ、例えばNi、Cr、Au、Mo、W、Pt、Ti、Al、Cu、Pd等の金属或は合金及びPd、Ag、Au、RuO₂、Pd-Ag等の金属或は金属酸化物とガラス等から構成される印刷導体、In₂O₃-SnO₂等の透明導電体及びポリシリコン等の半導体導体材料等から適宜選択される。

【0036】電極間隔L、電極長さW、導電性膜4の形状等は、応用される形態等を考慮して、設計される。電極間隔Lは、好ましくは、数百nmから数百μmの範囲とすることができ、より好ましくは、電極間に印加する電圧等を考慮して数μmから数十μmの範囲とすることができる。電極長さWは、電極の抵抗値、電子放出特性を考慮して、数μmから数百μmの範囲とすることができる。電極2, 3の膜厚dは、数十nmから数μmの範囲とすることができる。

【0037】尚、図1に示した構成とは別に、基体1上に、導電性膜4、電極2, 3の順に形成した構成とすることもできる。

【0038】導電性膜4を構成する材料としては、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pb等の金属、PdO、SnO₂、In₂O₃、PbO、Sb₂O₃等の金属酸化物、HfB₂、ZrB₂、LaB₆、CeB₆、YB₄、Gd₂B₄等の硼化物、TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、WC等の炭化物、TiN、ZrN、HfN等の窒化物、Si、Ge等の半導体、およびカーボン等の中から適宜選択される。

【0039】導電性膜4の膜厚は、電極2, 3へのステップカバレッジ、電極2, 3間の抵抗値及び後述するフォーミング条件等を考慮して適宜設定されるが、通常は、数Å~数百nmの範囲とするのが好ましく、より好ましくは1nm~50nmの範囲とするのが良い。その抵抗値は、Rsが10²Ωから10⁷Ωの値であるのが好ましい。なお、Rsは、幅がwで長さがlの薄膜の長さ方向に測定した抵抗Rを、 $R = R_s (l/w)$ と置いたときに現れる値である。

【0040】この電子放出部5は、間隙を含んでおり、また、導電性膜4の膜厚、膜質、材料及び後述するフォーミング工程、活性化工程等に依存したものとなる。

【0041】また、間隙の先端部及びその近傍の導電性膜4には、炭素を含む膜（カーボン膜）を有する場合がある。炭素を含む膜（カーボン膜）とは、例えばグラファイト（いわゆるHOPG、PG、GCを包含するもので、HOPGはほぼ完全なグラファイトの結晶構造、PGは結晶粒が200Å程度で結晶構造がやや乱れたもの、GCは結晶粒が20Å程度になり結晶構造の乱れがさらに大きくなったものを指す。）、非晶質カーボン（アモルファスカーボン及び、アモルファスカーボンと前記グラファイトの微結晶の混合物を指す。）であり、

その膜厚は、500Å以下の範囲とするのが好ましく、300Å以下の範囲とすることがより好ましい。

【0042】次に、本発明の電子放出素子の製造方法の好ましい一例を図2を用いて説明する。図2においても、図1に示した部位と同じ部位には図1に付した符号と同一の符号を付している。

【0043】工程-1：電極の形成工程

基体1を洗剤、純水および有機溶剤等を用いて十分に洗浄し、真空蒸着法、スパッタ法等により前述した電極材料を基体1の主面上に、堆積後、例えばフォトリソグラフィ技術を用いて基体1上に電極2, 3を形成する（図2（a））。

【0044】工程-2：基体の洗浄工程

好ましくは、前記電極を形成した基体1に、温水洗浄やO₃アッシング等の基体洗浄処理を施す。この工程により、基体1の表面エネルギーを飽和状態にする。これは、例えばシリカゲルなどの乾燥剤が配置されたデシケータ中で、基体1の表面エネルギーを飽和状態になるまで放置することにより行われる。放置する場合、24時間以上放置することで基体1の表面エネルギーはほぼ飽和する。本工程では、基体1の表面状態は疎水面と変化する。

【0045】工程-3：表面エネルギー調整工程

前記基体1表面の表面エネルギーを調整する。具体的には、基体表面に、処理剤としてポリシロキサンを含有する液体、または処理剤として有機珪素化合物と酸とを含有する液体を接触させることで、基体表面の表面エネルギーを所望の値に調整する。ここで言う「表面エネルギー調整」とは、より具体的には後述する導電性膜形成用材料を含む液体が所望の形状に均一性高く形成されるように、基体表面の表面エネルギーを調整する工程である。

【0046】前記液体を基体に接触させる方法としては、前記液体を内包する処理槽に前記基体を浸漬させる方法や、前記液体を基体上に塗布する方法（吹き付け塗布や滴下処理、スピンコート処理など）が挙げられる。好ましくは、前記液体に前記基体を浸漬させる方法を用いる。

【0047】また、上記した方法によれば、短時間に、前記液体を基体に接触させることができる。さらには、前記液体に含有される処理剤（ポリシロキサンまたは有機珪素化合物など）の濃度を制御するだけで、基体表面との反応量および反応スピードを制御できる。その結果、表面エネルギーを所望の値に簡易に制御することができる。

【0048】尚、上記液体は、水溶液であることが、取扱いの簡便性の観点からも好ましい。

【0049】本発明で好ましく用いることのできる上記ポリシロキサンとしては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンボ

リシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、カルボキシル変性ポリシロキサン、メタクリル変性ポリシロキサン、フェノール変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、メチルスチリル変性ポリシロキサン等を挙げることができ、特にアミノ変性ポリシロキサンが好適に用いられる。

【0050】本発明で好ましく用いられるポリシロキサンは原液のまま用いても、水やアルコール水溶液と混合して用いてもよい。ポリシロキサンを水やアルコール水溶液と混合する場合のポリシロキサンの濃度は、目的とする表面エネルギーの程度によって異なるが、0.01重量%以上が好ましい。

【0051】また、特に、浸漬させる方法を用いた場合には、余分に前記液体が基体表面上に残る場合が多い。そのため、上記液体を接触させた後には、乾燥空気などの気体を前記基体表面に吹き付けて、前記基体表面上に残る余分な前記液体を除去することが好ましい。上記気体を吹き付ける手段としては、所謂エアナイフを用いることが好ましい。

【0052】以上の工程により、表面エネルギー調整のための処理剤を付与した後の基体は、室温で放置するか、好ましくは加熱処理する。加熱処理を行う事で、処理剤と基体との反応性を向上させることができる。加熱処理は110℃以上が好ましく、さらには150℃のベーク処理が好ましい。

【0053】アルコキシシラン等の化合物を用いた場合は、基板表面に汚れ等があるとその部分は基体と処理剤が反応できないため表面エネルギーの調整ができず、表面エネルギーの調整が不十分となったりバラツキが生じたりしてしまう。しかしながら、上記した本発明の処理剤の中でも、特に、ポリシロキサンの場合は高分子化合物であり、基体表面との反応を必要とせず、吸着することで表面処理効果が得られる。そのため、基体表面に多少の汚れ等があっても疎水性が発現し、均一性高く基体の表面エネルギーの調整が行える。

【0054】すなわち、本発明におけるポリシロキサンでの表面処理では、基体表面の構成や清浄化の程度についての要求が緩和される。

【0055】また、本発明で用いるポリシロキサンは、特に、アミノ基を有することが好ましい。アミノ基を有すると、アミノ基が基体（ガラス基板）への吸着性を高めるため、基体（ガラス）の表面エネルギー調整がより良好に行われ液滴付与の均一性がさらに向上する。

【0056】一方、前記有機珪素化合物と混合する酸としては、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、クエン酸、アジピン酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、アスコルビン酸、グルコン酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、硝酸等が好ましく適用できる。

【0057】前記酸と混合する有機珪素化合物としては、水溶性であり、かつ残留性に優れる（揮発性の少ない）ものが、特に好ましい。具体的には官能基を導入して水溶性を付与した変性ポリシロキサンが良く、アミノ変性ポリシロキサンならびにシロキサン鎖末端にアルコキシ基が導入されたアミノ・アルコキシ変性ポリシロキサンが特に良い。

【0058】そして、有機珪素化合物と酸とを含む液体が、水溶液の場合には、前記酸と混合する有機珪素化合物としては、アミノ基を有する有機珪素化合物が好ましい。特にアミノ基を有するポリシロキサンが好ましい。前記酸は、前記有機珪素化合物中のアミノ基と反応することで塩となり、前記有機珪素化合物の水に対する溶解性を高めることができる。また、有機珪素化合物分子をカチオン化することで分子間反応による重合化を抑制することができる。

【0059】更に、前記有機珪素化合物にアルコキシ基がある場合には、基板への化学吸着作用を促進させることができるので好ましい。そしてアルコキシ基に加え、アミノ基を有する有機珪素化合物であると、さらに、基板への化学吸着作用を向上させることができるので好ましい。

【0060】尚、後述する導電性膜形成用材料を含む液体（インク）として低い表面張力を持つものを用いる場合には、上述した、表面エネルギー調整工程では、基体表面（電極が形成された面）の水に対する接触角を70°以上に制御するのが特に好ましい。上記低い表面張力を有するインクとしては、表面張力が30dyne/cm以下のインクが挙げられる。尚、1dyne=10⁻⁵Nである。

【0061】工程-4：導電性膜形成用材料を含む液体（インク）を基体上に付与する工程

前述した導電性膜を構成する材料である、金属または半導体材料を含む液体を、インクジェット法によって、前記基体1上の前記電極2、3間に付与する（図2（b））。

【0062】前記導電性膜形成用材料を含む液体（インク）とは、具体的には、前記金属または半導体材料を含む溶液であり、さらには前記金属が有機金属化合物の状態に含まれる溶液であることが好ましい。

【0063】本発明で用いることのできるインクジェット方式としては、圧電素子等の機械的エネルギーを利用して液体を吐出する所謂ピエゾジェット方式、ヒーターの熱エネルギーを利用して気泡を発生させ、該気泡の生成に基づいて溶液を吐出する所謂バブルジェット方式等いずれを用いても構わない。

【0064】本発明に用いられるインクジェット装置の例を図15および図16に示す。図5は、バブルジェット方式のヘッドユニットを示す。同図において、221は基板、222は熱発生部、223は支持板、224は

液流路、225は第1ノズル、226は第2ノズル、227はインク流路間隔壁、228、229はインク液室、2210、2211はインク液の供給口、2212は天井板をそれぞれ示す。

【0065】また、図16はピエゾジェット方式のヘッドユニットを示す。同図において、231はガラス製第1ノズル、232はガラス製第2ノズル、233は円筒型ピエゾ、234はフィルター、235、236はインク液供給チューブ、237は電気信号入力端子をそれぞれ示す。なお、図15、図16においては、ノズルを2本で示したがこれに限るものではない。

【0066】前記有機金属化合物を含む液体を用いる場合には、前記有機金属化合物の主溶剤としては、水を用いることもできる。しかしながら、特に、窒素を含む溶剤、特に窒素を含む有機溶剤を、前記有機金属化合物の主溶媒として用いることが、インクの保存安定性の観点から好ましい。

【0067】このインクの保存安定性は、有機金属化合物の中でも、特に水溶性の有機金属化合物を用いた場合に顕著である。インクの主溶媒として水を用いると、インク中のイオンが水溶性有機金属化合物に悪影響を及ぼし、金属を析出する等の問題を起こす。一方、窒素を含む溶剤（特に窒素を含む有機溶剤）を主溶媒とするインク中に含まれる水溶性有機金属化合物は、上記したイオンの影響が少ない。また、窒素を含む溶剤が金属化合物を安定に溶解するため、インクの保存安定性が向上すると、本発明者らは理解している。

【0068】本発明に好ましく用いることのできる窒素を含む溶剤としては、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピリジン、ピロール、N-メチル-2-ピロリドン及びモノエタノールアミンが挙げられる。

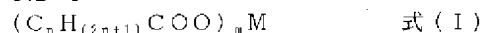
【0069】そして、用いる有機金属化合物の最適な範囲によって多少異なるが、前記インクに対する、前記窒素を含む溶剤の含有量を50重量%以上とすることにより、前記有機金属化合物の溶解性と、前記インクの保存安定性が十分に確保される。

【0070】前記有機金属化合物としては、さまざまなものを用いることができるが、特に、主溶媒として窒素を含む溶剤を用いる場合には、ハロゲン化合物、硝酸化合物、亜硝酸化合物、アミン錯体、有機アンミン錯体などの金属塩あるいは金属錯体を好ましく用いることができる。また、前記有機金属化合物としてはカルボン酸金属塩を用いることが特に好ましい。そして、カルボン酸金属塩を用いた場合には、前記窒素を含む溶剤の含有量がインク全体の50重量%以上とすることにより、特に、前記カルボン酸金属塩の溶解性と、インク自体の保存安定性が十分に発揮される。

【0071】さらには、上記カルボン酸金属塩としては、下記一般式(I)で表されるものが好ましい。

【0072】

【化4】



尚、上記式(I)中、Mは金属、nは0～30の整数、mは1～4の整数を示す。

【0073】上記インクジェット装置を用いて、基体上に付与された液滴の形状は、主に、前述の工程で予め調整された基体の主面（電極が形成された面）の表面エネルギーと、本工程で付与する導電性膜形成用材料を含む液体（インク）の表面張力との関係によって決定される。そのため、上記インクの表面張力は、特に好ましくは、前述の基体主面の表面エネルギーとの関係を考慮して決定される。

【0074】そして、インクジェット法により、インクを吐出する際の吐出安定性を考慮すると、前記インクの大半を占める、前記窒素を含有する溶媒自体の表面張力は30dyn/cm以上のものであることが好ましい。

【0075】但し、前記導電性膜形成材料を含む液体（インク）自体の粘度が高ければ、インクの表面張力は30dyn/cm以下でも吐出させることができる。

【0076】本発明において、表面張力が30dyn/cm以下のインクを用いる場合には、基体1表面の水に対する接触角を70度以上に設定することが好ましい。

【0077】工程-5：導電性膜を形成する工程
前記工程で、基体1上に付与された導電性膜形成用材料を含む液体（インク）は、前記基体を焼成炉やホットプレート上で、大気中等の雰囲気中で加熱する。この工程により、基体上に付与された上記液体は、熱分解され、導電性膜4が作成される（図2(c)）。

【0078】工程-6：フォーミング工程

つづいて、フォーミング工程を施す。このフォーミング工程は、パルス状の電圧を電極2、3に印加すること、導電性膜4に電流を流す工程である。この工程により、導電性膜4の一部に第二の間隙6が形成される（図2(d)）。

【0079】工程-7：活性化工程

フォーミングを終えた素子には好ましくは活性化工程と呼ばれる処理を施す。活性化工程とは、この工程により、素子電流 I_f 、放出電流 I_e が、著しく変化する工程である。

【0080】活性化工程は、例えば、炭素化合物のガスを含む雰囲気中で、電極2、3間に、図4に示す様な両極性のパルス電圧を繰り返し印加する。この雰囲気は、十分に排気した真空中に適当な炭素化合物のガスを導入することによっても得られる。

【0081】適当な炭素化合物としては、アルカン、アルケン、アルキンの脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類、フェノール、カルボン、スルホン酸等の有機酸類等を挙げることができる。この処理により、雰囲気中に存

在する炭素化合物から、通電フォーミング工程で形成した第二の間隙6の内側の基体上、および該間隙近傍の導電性膜4上に炭素を含む膜(カーボン膜)10が形成される(図2(e))。

【0082】この活性化工程により、前記フォーミング工程で形成した第二の間隙6よりも狭い第1の間隙7が形成される。そして、以上の工程により、電子放出部5が形成される。

【0083】工程-8：安定化工程

以上の工程を経て得られた電子放出素子は、安定化工程を行うことが好ましい。この工程は、真空容器内に残留する炭素化合物を排気する工程である。真空容器を排気する真空排気装置は、装置から発生するオイルが素子の特性に影響を与えないように、オイルを使用しないものを用いるのが好ましい。具体的には、ソーブションポンプ、イオンポンプ等の真空排気装置を挙げることが出来る。

【0084】さらに、真空容器内を排気するときには、真空容器全体を加熱して、真空容器内壁や、電子放出素子に吸着した炭素化合物分子を排気しやすくするのが好ましい。このときの加熱条件は、150～300℃で数時間以上が望ましいが、特にこの条件に限るものではなく、真空容器の大きさや形状、電子放出素子の構成などの諸条件により適宜選ばれる条件により行う。真空容器内の圧力は極力低くすることが必要で、 1.3×10^{-5} Pa以下が好ましく、さらには 1.3×10^{-6} Pa以下が特に好ましい。

【0085】安定化工程を行った後の、電子放出素子の駆動時の雰囲気は、上記安定化処理終了時の雰囲気を維持するのが好ましい。しかし、これに限るものではなく、炭素化合物が十分除去されていれば、真空度自体は多少低下しても十分安定な特性を維持することが出来る。このような真空雰囲気を採用することにより、新たな炭素あるいは炭素化合物の堆積を抑制でき、結果として素子電流 I_f 、放出電流 I_e が、安定する。

【0086】以上説明した本発明の電子放出素子の製造方法は、電子放出素子を基体上に複数個形成した電子源にも適用できる。

【0087】次に、本発明を用いた画像形成装置の構成及び製造方法を、図5を用いて説明する。図5は、本発明が好ましく適用可能な画像形成装置の一例である。

【0088】図5において、57は電子放出素子を複数配した電子源基板、51は電子源基板57を固定したリアプレート、56はガラス基板53の内面に蛍光膜54とメタルバック55等が形成されたフェースプレートである。52は支持枠であり、該支持枠52には、リアプレート51、フェースプレート56がフリットガラス等を用いて接続されている。これらフェースプレート56、リアプレート51、支持枠52は、例えば大気中あるいは窒素中で、400～500℃の温度範囲で10分

間以上焼成することで、封着して、外囲器101が構成される。

【0089】50は、図1及び図2に示したような電子放出素子である。58、59は、電子放出素子の一对の電極と接続された行方向配線及び列方向配線ある。

【0090】リアプレート51は主に基板57の強度を補強する目的で設けられるため、基板57自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート51は不要とすることができる。即ち、基板57に直接支持枠52を封着し、フェースプレート56、支持枠52及び基板57で外囲器101を構成してもよい。一方、フェースプレート56とリアプレート51の間に、スペーサーと呼ばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器101を構成することもできる。

【0091】蛍光膜54は、モノクロームの場合は蛍光体のみで構成することができる。カラーの蛍光膜の場合は、蛍光体の配列により、ブラックストライプあるいはブラックマトリクスなどと呼ばれる黒色導電材と蛍光体とから構成することができる。

【0092】フェースプレート56には、更に蛍光膜54の導電性を高めるため、蛍光膜54の外周側に透明電極(不図示)を設けてもよい。

【0093】次に本発明の電子源の製造方法および画像形成装置の製造方法の一例について図13及び図14を用いて説明する。

【0094】工程-1：基体、電極、配線等の形成工程
基体57を洗剤、純水および有機溶剤等を用いて十分に洗浄し、電極2、3を、基体57上に複数配列形成する(図13(a))。さらに、行方向(x方向)配線58、絶縁層81と、列方向(y方向)配線59を形成する(図13(b)、(c)、(d))。上記配線、絶縁層、電極は、スクリーン印刷法や公知のフォトリソとスパッタ法等の半導体の作成法により形成することができるが、配線58、59および絶縁層は、スクリーン印刷法で形成することが好ましい。また、上記電極2、3はオフセット印刷法で形成することが好ましい。

【0095】工程-2：基体の洗浄工程
好ましくは、前記電子放出素子の製造方法において説明した工程-2と同様の基体の洗浄工程を行う。

【0096】工程-3：表面エネルギー調整工程
前記電子放出素子の製造方法において説明した工程-3と同様に行う。

【0097】工程-4：導電性膜形成用材料を含む液体(インク)を基体に付与する工程
前記電子放出素子の製造方法において説明した工程-4と同様に行う。

【0098】工程-5：導電性膜形成用材料を含む液体を熱分解し、導電性膜を形成する工程
前記電子放出素子の製造方法において説明した工程-5

と同様に行う(図14(e))。

【0099】工程-6: 通電フォーミング工程

工程-5を終えた基体を真空チャンバーに配置し、次に、真空チャンバー内を十分に排気する。その後、前記電子放出素子の製造方法において説明した工程-6と同様の処理を施し、各導電性膜4に第1の間隙を形成する。

【0100】工程-7: 活性化工程

真空チャンバーに前述した有機ガスを導入し、前記電子放出素子の製造方法において説明した工程-7と同様の処理を施すことで、カーボン膜を配置し、各導電性膜4に電子放出部5を形成する(図14(f))。

【0101】以上の工程により電子源が形成される。

【0102】工程-8: 封着工程

前記フェースプレートと支持棒と、前記工程1~7を経たリアプレート(基板57)をフリットを介して接着し、外囲器101を形成する。

【0103】工程-9: 安定化工程

前記外囲器内を不図示の排気管より十分に排気し、前記電子放出素子の製造方法の工程-8と同様の安定化工程を施し、最後に、ゲッタをフラッシュする。

【0104】本発明の電子源の製造方法および画像形成装置の製造方法は、以上説明した方法に限定されるものではなく、後述の実施例のように、外囲器を形成した後に、工程-6以降を行っても良く、上記のものに限るものではない。

【0105】

【実施例】以下、本発明の電子放出素子、電子源、画像形成装置の製造方法の実施例を、図面を用いて詳細に説明する。

【0106】(実施例1) 本実施例では、図5に示す画像形成装置を作成した。以下に、図13、図14、図2を用いて、本実施例で作成した電子源およびそれを用いた画像形成装置の製造プロセスを説明する。

【0107】(1) スパッタ法により青板ガラスの表面に SiO_2 を0.5 μm の厚みで形成したリアプレート57を用意した。

【0108】(2) SiO_2 を形成した面上に、一対の電極2、3をX方向に1000組、Y方向に5000組形成した(図13(a))。本実施例では、電極の材料としてPtを用いた。また、電極2と電極3との間隔を20 μm とした。尚、図13及び図14では説明を簡単にするため、X方向に3組、Y方向に3組の合計9組の電子放出素子を示している。

【0109】(3) 電極2、3を形成したリアプレート57上に全面に、導電ペーストをスクリーン印刷法を用いて塗布した。尚、本実施例で用いた導電ペーストとしては、導電性材料としてAg粒子と、ガラスフィラーなどを加えたものを用いた。その後、リアプレートを焼成することで、列方向配線58を5000本形成した(図

13(b))。この工程により、列方向配線58により電極2の一部が覆われ、電極2と列方向配線58とが接続された。

【0110】(4) スクリーン印刷法を用いて、ガラスバインダーと樹脂とを含むペーストを図13(c)に示した櫛歯状のパターンで塗布し、焼成して絶縁層81を1000本形成した。

【0111】(5) スクリーン印刷法を用いて、Ag粒子とガラスバインダーとを含む導電ペーストを図14(d)に示したライン状のパターンで塗布し、焼成して行方向配線59を1000本形成した。この工程により、行方向配線59により電極3の一部が覆われ、電極3と行方向配線59とが接続された。

【0112】(6) 次に、電極および配線を形成したリアプレート57を十分に洗浄し、乾燥させた。その後、リアプレート57を、メチルハイドロジェンボリシロキサン処理剤KF99(信越化学工業(株)製)を満たした処理槽内に5分間浸漬した。その後、リアプレート57を処理槽から引き上げ、乾燥空気をリアプレート表面に吹き付け、表面に残った余分な処理剤を除去した。その後、リアプレート(基板上と白金電極上)の水に対する接触角について各60点測定したところ、基板の測定点における接触角のバラツキは4%であった。

【0113】(7) 次に、N-メチル-2-ピロリドン100gに、酢酸パラジウム0.5gを溶解した導電性膜形成用材料を含む液体(インク)を、全ての電極2と3間のギャップ部に付与した。そして、350℃で大気中で焼成することでPdOからなる導電性膜4を形成した(図14(e))。本実施例では、上記インクの付与に、図16に示したインクジェット法の一つであるピエゾ方式のインクジェット装置を用いた。

【0114】上記導電性膜4のうち無作為に、1000個を選択し、その直径を光学顕微鏡で観察して測定したところ、導電性膜の平均直径は約100 μm で、そのバラツキは4%であった。

【0115】以上の工程により、フォーミング処理前の電子源基板(リアプレート)を形成した。

(8) 前述の工程で作成したフォーミング処理前の電子源基板57を真空チャンバー内に配置し、チャンバー内を 10^{-4}Pa まで排気後、水素を導入した状態で、各列方向配線58および行方向配線59にパルス状の電圧を印加する「フォーミング工程」を行った。この工程により、各導電性膜4に電流を流し、各導電性膜4の一部に第2の間隙を形成した。尚、フォーミング工程では、5Vの定電圧パルスを繰り返し印加した。電圧波形のパルス幅とパルス間隔はそれぞれ1msec、10msecとした三角波とした。通電フォーミング処理の終了は、導電性膜の抵抗値が1M Ω となった時とした。

【0116】(9) フォーミング工程を終えた素子に活性化工程と呼ばれる処理を施した。前記チャンバー内を

10^{-6} Paまで排気後、ベンゾニトリルを 1.3×10^{-4} Pa導入し、各列方向配線58および行方向配線59を介して各導電性膜4に図4に示すようなパルス状の電圧を印加する「活性化工程」を行った。この工程により、前記フォーミング工程で形成した第2の間隙の内部および第2の間隙近傍の導電性膜4上にカーボン膜を形成し、電子放出部5を得た(図14(f))。本活性化工程を経た素子の断面形状は、図11(b)に示したものと基本的に変わらなかった。

【0117】以上の工程により、電子源を作成した。次に、フェースプレートを作成方法を示す。

【0118】(10) まず、リアプレート57と同一の材料からなるフェースプレート基板53を十分に洗浄・乾燥させた。その後、ホトリソグラフィ法を用いて、ストライプ状のパターンの黒色部材を、基板53上に形成した。

【0119】(11) ストライプ状の黒色部材間に各色蛍光体をスクリーン印刷法を用いて形成した。

【0120】(12) さらに、黒色部材および蛍光体上に、フィルミング層を形成した。フィルミング層の材料としては、ポリメタクリレート系の樹脂を有機溶剤に溶解させたものをスクリーン印刷法で塗布し、乾燥させた。

【0121】(13) 次に、フィルミング層上にA1を蒸着法により形成した。

【0122】(14) その後、フェースプレートを加熱することで、蛍光体ペースト内に含まれていた樹脂および、フィルミング層を除去し、蛍光体、黒色部材、メタルバックが形成されたフェースプレートを得た。

【0123】(15) 以上の工程により形成されたリアプレートとフェースプレートとの間に、表面に高抵抗な膜を有するスペーサ(不図示)、および接合部材を予め設けた支持棒52を配置した。そして、フェースプレートとリアプレートとの位置合わせを十分に行った状態で、真空中で加熱および加圧することで、前記接合部材を軟化させて各部材を接合した。この封着工程により、内部が高真空に維持された図5に示した外圍器(表示パネル)101を得た。尚、スペーサの表面に設けた高抵抗膜は、スペーサ表面に電子が照射されるなどして、スペーサ表面に蓄積される電荷を、行方向配線59、あるいはメタルバックに逃がすためである。

【0124】以上の様にして得られた表示パネル101に、NTSC方式のテレビ信号に基づいたテレビジョン表示を行う為に図9に示した駆動回路を接続し、線順次走査により動画を表示した。尚、本実施例では、行方向配線59に走査信号を印加し、列方向配線58には変調信号を印加した。この駆動回路の構成について、図9を用いて説明する。

【0125】図9において、101は表示パネル、102は走査回路、103は制御回路、104はシフトレジ

スタ、105はラインメモリ、106は同期信号分離回路、107は変調信号発生器、Vx及びVaは直流電圧源である。

【0126】表示パネル101は、端子D_{ox1}乃至D_{oxn}、端子D_{oy1}乃至D_{oyN}及び高圧端子Hvを介して外部の電気回路と接続している。

【0127】端子D_{ox1}乃至D_{oxn}には、表示パネル101内に設けられている電子源、即ち、m行n列(本実施例では、m=150、n=450)の行列状にマトリクス配線された電子放出素子群を1行(n素子)ずつ順次駆動する為の走査信号が印加される。

【0128】端子D_{oy1}乃至D_{oyN}には、前記走査信号により選択された1行の電子放出素子の各素子の出力電子ビームを制御する為の変調信号が印加される。

【0129】高圧端子Hvには、直流電圧源Vaより、例えば10k[V]の直流電圧が供給されるが、これは電子放出素子から放出される電子ビームに、蛍光体を励起するのに十分なエネルギーを付与する為の加速電圧である。

【0130】走査回路102について説明する。同回路は、内部にm個のスイッチング素子(図中、S₁乃至S_nで模式的に示している)を備えたものである。各スイッチング素子は、直流電圧源Vxの出力電圧もしくは0[V](グラウンドレベル)のいずれか一方を選択し、表示パネル101の端子D_{ox1}乃至D_{oxn}と電気的に接続される。各スイッチング素子S₁乃至S_nは、制御回路103が出力する制御信号T_{scan}に基づいて動作するものであり、例えばFETのようなスイッチング素子を組み合わせることにより構成することができる。

【0131】直流電圧源Vxは、本例の場合には電子放出素子の特性(電子放出しきい値電圧)に基づき、走査されていない素子に印加される駆動電圧が電子放出しきい値電圧以下となるような一定電圧を出力するよう設定されている。

【0132】制御回路103は、外部より入力される画像信号に基づいて適切な表示が行われるように、各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路103は、同期信号分離回路106より送られる同期信号T_{sync}に基づいて、各部に対してT_{scan}、T_{fl}及びT_{try}の各制御信号を発生する。

【0133】同期信号分離回路106は、外部から入力されるNTSC方式のテレビ信号から、同期信号成分と輝度信号成分とを分離するための回路で、一般的な周波数分離(フィルター)回路等を用いて構成できる。同期信号分離回路106により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上T_{sync}信号として図示した。前記テレビ信号から分離された画像の輝度信号成分は、便宜上DATA信号と表した。このDATA信号は、シフトレジスタ104に入力される。

【0134】シフトレジスタ104は、時系列的にシリアルに入力される前記DATA信号を、画像の1ライン毎にシリアル/パラレル変換するためのもので、前記制御回路103より送られる制御信号 T_{sfl} に基づいて動作する（即ち、制御信号 T_{sfl} は、シフトレジスタ104のシフトクロックであると言い換えてもよい。）。シリアル/パラレル変換された画像1ライン分のデータ（電子放出素子 n 素子分の駆動データに相当）は、 I_{d1} 乃至 I_{dn} の n 個の並列信号として前記シフトレジスタ104より出力される。

【0135】ラインメモリ105は、画像1ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶する為の記憶装置であり、制御回路103より送られる制御信号 T_{nry} に従って適宜 I_{d1} 乃至 I_{dn} の内容を記憶する。記憶された内容は、 I_{d1} 乃至 I_{dn} として出力され、変調信号発生器107に入力される。

【0136】変調信号発生器107は、画像データ I_{d1} 乃至 I_{dn} の各々に応じて、電子放出素子の各々を適切に駆動変調する為の信号源であり、その出力信号は、端子 D_{oy1} 乃至 D_{oyn} を通じて表示パネル101内の電子放出素子に印加される。

【0137】ここでは、パルス幅変調方式によって変調を行った。パルス幅変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定の波高値の電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

【0138】シフトレジスタ104やラインメモリ105は、デジタル信号式のものでもアナログ信号式のものでも採用できる。画像信号のシリアル/パラレル変換や記憶が所定の速度で行なわれれば良いからである。

【0139】このような駆動回路により、表示パネルの各電子放出素子に、容器外端子 D_{ox1} 乃至 D_{oxn} 、 D_{oy1} 乃至 D_{oyn} を介して電圧を印加することにより、電子放出が生じる。高圧端子Hvを介してメタルバック55に高圧を印加し、電子ビームを加速する。加速された電子は、蛍光膜54に衝突し、発光が生じて画像が形成される。

【0140】このようにして動画を表示したところ、非常に高精細で、非常に均一性が高く、高輝度な画像が、長時間に渡って得られた。また、画素欠陥もなかった。この理由の一つには、リアプレート表面の表面エネルギー処理が、リアプレート全面に渡って均一性高く行えたために、インクジェット法で付与した導電性膜4の形状を均一性高く形成できたことがある。つまり、各電子放出の電放出量は、導電性膜4の直径と密接な関係があるため、そのばらつきが、画像形成装置としての輝度バラツキに直結するのである。

【0141】（実施例2）本実施例に係る表面伝導型電子放出素子の基本的な構成は、図1の電子放出素子と同

様である。本実施例では、図7に示した様に、図1と同様の電子放出素子を10個基体上に配置した。尚、図7中、図1と同一の符号を用いたものは、同一のものを示す。

【0142】以下、順を追って本実施例の電子放出素子の製造方法を図1、図2及び図7に基づいて説明する。

【0143】工程-a

清浄化した青板ガラス1上に、電極2、3のパターンをホトレジスト（RD-2000N-41/日立化成社製）形成し、真空蒸着法により厚さ500ÅのPtを堆積した。ホトレジストパターンを有機溶剤で溶解し、堆積膜をリフトオフし、電極間隔しを30μmとした電極2、3を形成した（図2（a））。更に、純水で洗浄した。

【0144】工程-b

電極2、3を形成した基体1に150℃で30分間のO₂アッシング処理を施した後、シリカゲルを乾燥剤としたデシケータ中で、2日間放置した。

【0145】工程-c

ジメチルジエトキシシランの飽和蒸気雰囲気中で基体1を90℃で60分間の加熱処理後、空気中で110℃で10分間の加熱処理を行い、基体表面を疎水化処理した。基体表面の水に対する接触角を測定したところ、87°であった。

【0146】工程-d

酢酸パラジウムをパラジウム重量濃度が約0.15%となるように、主溶剤であるNMP（N-メチルピロリドン）に溶解させ、褐色の溶液（インク）を得た。この溶液（インク）の表面張力を測定したところ、28dyn/cmであった。尚、上記インクには、NMPの他にもソルビタントリステアリン酸エステルとトリエタノールアミンを含有させた。本実施例のインクは長期に渡って変質や沈殿物の発生などは見受けられなかった。

【0147】上記溶液の液滴を図16に示したヒエゾジェット方式のインクジェット装置（キヤノン（株）製ヒエゾジェットプリンタFP510を使用）によって、工程-aで形成した各電極2、3間をつなぐ様に、それぞれの電極2、3間に4回づつ付与した（図2（b））。

【0148】工程-e

工程-dで作成した試料を、410℃で大気中焼成した。こうしてPdOからなる導電性膜4を形成した（図2（c））。

【0149】以上の工程により、基体1上に、電極2、3及び導電性膜4などを形成した。

【0150】次に、上記工程-eを終えた本実施例の基体を図6の真空処理装置の真空容器65内に設置し、真空ポンプ66にて 1.3×10^{-6} Paの真空度まで排気した。

【0151】図6の真空処理装置について説明する。図6は、真空処理装置の一例を示す模式図であり、この真

空処理装置は、前述したフォーミング工程、活性化工程、安定化工程を行えるだけでなく、測定評価装置としての機能をも兼ね備えている。図6においても、図1に示した部位と同じ部位には図1に示した符号と同一の符号を付している。

【0152】図6において、65は真空容器であり、66は排気ポンプである。真空容器65内には電子放出素子が配されている。また、61は電子放出素子に素子電圧 V_f を印加するための電源、60は電極2、3間を流れる素子電流 I_f を測定するための電流計、64は素子の電子放出部5より放出される放出電流 I_e を捕捉するためのアノード電極、63はアノード電極64に電圧を印加するための高圧電源、62は電子放出部5より放出される放出電流 I_e を測定するための電流計である。一例として、アノード電極64の電圧を1kV~10kVの範囲とし、アノード電極64と電子放出素子との距離Hを2mm~8mmの範囲として測定を行うことができる。また、67は活性化工程を行う際に使用する有機ガス発生源である。

【0153】真空容器65内には、不図示の真空計等の真空雰囲気下での測定に必要な機器が設けられていて、所望の真空雰囲気下での測定評価を行えるようになっている。排気ポンプ66は、ターボポンプ、ドライポンプ、イオンポンプ等からなる超高真空装置系により構成した。ここに示した電子源基板を配した真空処理装置の全体は、不図示のヒーターにより350℃まで加熱できる。

【0154】工程-f

つづいて、図6の真空処理装置内でフォーミング工程を施した。各導電性膜4に電流を流すと、導電性膜4の部位に第2の間隙6が形成された(図2(d))。本実施例で用いた通電フォーミングの電圧波形は、パルス波形で、パルス波高値を0Vから0.1Vステップで増加させる電圧パルスを印加した。電圧波形のパルス幅とパルス間隔はそれぞれ1msec、10msecとした矩形波とした。通電フォーミング処理の終了は、導電性膜の抵抗値が1MΩ以上とした。

【0155】図3に本実施例で用いたパルス波形を示す。なお、電極2、3において、一方の電極を低電位として他方を高電位側として電圧は印加される。

【0156】工程-g

フォーミング工程を終えた素子に活性化工程を施した。この活性化工程によって、フォーミング工程で形成した第2の間隙6の内側に、カーボン膜10を形成し、同時に第1の間隙7を形成した(図2(e))。この工程により、素子電流 I_f 、放出電流 I_e が著しく変化する。

【0157】活性化工程は、真空容器65内にアセトンガスを 1.3×10^{-1} Pa導入し、パルス波高値15V、パルス幅1msec、パルス間隔10msecとした矩形波のパルスの印加を20分繰り返した。

【0158】図4に活性化工程で用いたパルス波形を示す。本実施例では、電極2、3に対して、交互に低電位、高電位が1パルス毎に入れ替わるように印加した。

【0159】工程-h

つづいて、安定化工程を行った。安定化工程は、真空容器65内の雰囲気等に存在する有機ガスを排気し、炭素あるいは炭素化合物の素子上への堆積を抑制し、素子電流 I_f 、放出電流 I_e を安定させる工程である。真空容器全体を250℃に加熱して、真空容器65の内壁や電子放出素子に吸着した有機物質分子を排気した。このとき、真空度は 1.3×10^{-6} Paであった。尚、本実施例では、以上の工程によって図7に示した電子源基板を10基板作製した。

【0160】その後、この真空度で、電子放出素子の特性を測定した。その結果、10個の素子の電子放出特性の平均値は、素子電流 I_f が $2\text{mA} \pm 0.05\text{mA}$ 、放出電流 I_e が $3\mu\text{A} \pm 0.06\mu\text{A}$ であった。

【0161】(実施例3)実施例2の工程-dで用いたNMPのかわりにDMF(ジメチルホルムアミド)を用いた金属含有溶液を調製し、その他の工程を実施例2と同様に行って、図7に示した様に、10個の素子を持つ電子源基板1を作製した。

【0162】その後、実施例2と同様に各電子放出素子の特性を測定した。その結果、電子源基板の電子放出特性の平均値は、素子電流 I_f が $2\text{mA} \pm 0.05\text{mA}$ 、放出電流 I_e が $3\mu\text{A} \pm 0.06\mu\text{A}$ であった。

【0163】(実施例4)本実施例は、画像形成装置を作成した例である。

【0164】電子源の一部の平面図を図8(a)に、また、図8(a)中のA-A'断面図を図8(b)に示す。図中、57は基板、58はDxmに対応する行方向配線、59はDymに対応する列方向配線、81は層間絶縁層である。

【0165】本実施例の画像形成装置は図5と同様であるが、本実施例では、リアプレートと基板57を同一の基板とした。以下、製造方法を工程順に従って具体的に説明する。

【0166】工程-1

清浄化した青板ガラス基板57上に電極2、3をオフセット印刷法によって作成した。電極間隔Lは $20\mu\text{m}$ 、電極の幅Wは $125\mu\text{m}$ とした。

【0167】工程-2

列方向配線58をスクリーン印刷法で作成した。次に、厚さ $1.0\mu\text{m}$ の層間絶縁層81をスクリーン印刷法で作成した。さらに、行方向配線59をスクリーン印刷法で作成した。

【0168】工程-3

以上のようにして電極2、3、行方向配線59、列方向配線58等を形成した基板57を80℃の温水洗浄後、シリカゲルを乾燥剤としたデシケータ中で2日間放置し

た。

【0169】工程-4

ジメチルジエトキシシランの飽和蒸気雰囲気中で上記基板57を90℃・60分間の加熱処理後、空气中で110℃・10分間の加熱処理を行い、基体表面を疎水化処理した。上記基体表面の水に対する接触角を測定したところ、87°であった。

【0170】工程-5

酢酸パラジウムをパラジウム重量濃度が約0.15%となるようにNMP（N-メチルピロリドン）に溶解させ、褐色の溶液（インク）を得た。この溶液の表面張力を測定したところ、28dyn/cmであった。尚、上記インクには、NMPの他にもセチルアルコールとポリエチレンを含有させた。本実施例のインクは、実施例2と同様、長期に渡って変質や沈殿物の発生などは見受けられなかった。

【0171】上記溶液（インク）の液滴をバブルジェット方式のインクジェット装置（キヤノン（株）製ビエゾジェットプリンタFP510を使用）によって、工程-1で形成した各電極2、3間をつなぐ様に、それぞれの電極2、3間に4回づつに付与した。

【0172】工程-6

次にフェースプレート56（図5）を形成した。フェースプレートは、ガラス基板の内面に蛍光体が配置された蛍光膜54とメタルバック55が形成された構成とした。蛍光体の配列は、三原色蛍光体の各蛍光体間にブラックストライプを設けた。ブラックストライプの材料としては、通常用いられている黒鉛を主成分とする材料を用いた。これらは、いずれもスクリーン印刷法によって形成した。

【0173】工程-7

工程-1～6で形成したフォーミング工程前の電子源基板57を、支持枠52を介して上記フェースプレート56を封着し、表示パネル101を作成した。尚、支持枠52には予め通排気に使用される排気管を接着した。尚、図5では、リアプレート51と電子源基板57とを別部材で形成したが、本実施例では、リアプレートを用いずに、電子源基板57を直接支持枠52と接合した。

【0174】工程-8

上記パネル内を 1.3×10^{-5} Pa程度まで排気後、各配線58、59より各電極間に電圧を供給できる製造装置で、ライン毎にフォーミングを行った。フォーミングの条件は、実施例2と同様である。

【0175】工程-9

真空度が 1.3×10^{-5} Paのパネル内に、アセトンで排気管から 1.3×10^{-1} Pa導入し、各配線58、59より各電極間に電圧を供給できる製造装置で、各素子に実施例1と同様のパルス電圧が印加されるように線順次走査で電圧を印加し、活性化工程を行った。各ラインに25分間電圧印加された時、各ラインとも素子電流が

平均で3mAになり、活性化工程を終了した。

【0176】工程-10

続いて、排気管よりパネル内の排気を充分に行った後、250℃で3時間パネル101全体を加熱しながら排気した。最後にゲッタをフラッシュし、排気管を封止した。

【0177】以上のようにして作成した多数の素子を単純マトリクス配置した電子源を用いて構成した画像形成装置に、NTSC方式のテレビ信号に基づいたテレビジョン表示を行う為に図9に示した駆動回路を接続し、線順次走査により動画を表示した。

【0178】本実施例による画像形成装置では、輝度のばらつきが少なく、安定な画像形成装置が再現性良く、高い歩留りで製造することができた。

【0179】（実施例5）図1の構成の電子放出素子を図2の工程に従って作製した。まず、絶縁性基板1としてガラス基板を用いこれを有機溶剤により充分に洗浄後、該基板1面上に白金からなる電極2、3を形成した（図2（a））。この時、電極間隔Lは50μmとし、電極の幅Wを100μm、その厚さdを1000Åとした。

【0180】次に、電極を形成した基板1全面にメチルハイドロジェンポリシロキサン処理剤KF99（信越化学工業（株）製）をスプレー塗布し、110℃で10分間ベークして表面エネルギーの調整を行った。

【0181】続いて、表面エネルギー調整を行った基板の水に対する接触角を、ガラス上と白金電極上について各30点測定したところ、基板全体の接触角の平均は95度、バラツキは4%であった。

【0182】（比較例1）実施例5においてメチルハイドロジェンポリシロキサンの処理剤KF99をヘキサメチルジシラザンに変更した以外は実施例5と同様にして接触角を測定したところ、基板全体の接触角のバラツキは13%であった。

【0183】（実施例6）図1の構成の電子放出素子を図2の工程に従って作製した。まず、絶縁性基板1としてガラス基板を用いこれを有機溶剤により充分に洗浄後、該基板1面上に白金からなる一対の電極2、3を100組形成した（図2（a））。この時電極間隔Lは10μmとし、電極の幅Wを500μm、その厚さdを1000Åとした。

【0184】次に電極を形成した基板1全面にメチルハイドロジェンポリシロキサンの処理剤KF99（信越化学工業（株）製）をスプレー塗布し、110℃で10分間ベークして表面エネルギーの調整をした。

【0185】続いて、水に、テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸1.0重量%、88%ケン化ポリビニルアルコール（平均重合度500）0.1重量%、エチレングリコール1.0重量%、2-プロパノール30重量%を混合して溶解後ポアサイズ0.25μmのメン

ブレンフィルターでろ過したパラジウム化合物溶液（インク）を作製した。

【0186】続いて、図15に示したバブルジェットプリンタヘッドBC-01（キヤノン（株）製）に、前記インクを充填し、ヘッド内のヒータ222に外部より20Vの直流電圧を7μ秒印加して、各電極2、3間を接続するように、前記インクを絶縁性基板1上に付与した（図2（b））。

【0187】次に、上記電極間に付与したインクを、大気雰囲気350℃のオープン中で15分加熱して導電性膜4を形成した（図2（c））。

【0188】得られた導電性膜4の直径を光学顕微鏡で観察して測定したところ、100個の平均直径は75μmで、バラツキは10%であった。

【0189】（実施例7）実施例6の電極2、3を形成した基板1全面に、処理剤KF99の代わりにアミノ変性ポリシロキサンの処理剤KF93（信越化学工業（株）製）を滴下振動塗布して、基板1の表面エネルギーの調整を行った。

【0190】続いて、水に、テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸1.0重量%、88%ケン化ポリビニルアルコール（平均重合度500）0.05重量%、エチレングリコール1.0重量%、2-プロパノール20重量%を混合して溶解後ボアサイズ0.25μmのメンブレンフィルターでろ過したパラジウム化合物溶液（インク）を作製した。

【0191】そして、上記インクを図16に示したピエゾジェットプリンタFP510（キヤノン（株）製）の吐出ヘッドに充填し、外部より30Vの直流電圧を5μ秒印加して、前記のガラス基板の各電極2、3間のギャップ部分にパラジウム化合物溶液を吐出した（図2（b））。

【0192】これを大気雰囲気350℃のオープン中で15分加熱して、基板上に付与したインクを基板上で分解堆積させ、導電性膜4を形成した（図2（c））。

【0193】得られた導電性膜4の直径を実施例6と同様に光学顕微鏡で観察して測定したところ、100個の平均直径は64μmで、バラツキは9%であった。

【0194】（実施例8）実施例6の電極2、3を形成した基板1全面に、処理剤KF99の代わりにアミノ変性ポリシロキサンの処理剤KF852（信越化学工業（株）製）をIPAの20重量%水溶液に1重量%溶解させ酢酸を0.1重量%混合した処理剤をスプレー塗布して、基板1の表面エネルギーの調整を行った。

【0195】続いて、水に、テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸1.0重量%、88%ケン化ポリビニルアルコール（平均重合度500）0.05重量%、エチレングリコール1.0重量%、2-プロパノール15重量%を混合して溶解後ボアサイズ0.25μmのメンブレンフィルターでろ過したパラジウム化合物溶液

（インク）を作製した。

【0196】そして、前記インクを図6に示したピエゾジェットプリンタFP510（キヤノン（株）製）の吐出ヘッドに充填し、外部より30Vの直流電圧を5μ秒印加して、前記のガラス基板上の各電極2、3間のギャップ部分に付与した（図2（b））。

【0197】次に、前記ガラス基板を大気雰囲気中で、350℃のオープン中で15分加熱して前記基板上に付与した液滴を分解堆積させ導電性膜4を形成した（図2（c））。

【0198】得られた電子放出素子の素子長、すなわち導電性膜4の直径を実施例6と同様に光学顕微鏡で観察して測定したところ、100個の導電性膜4の平均直径は78μmで、そのバラツキは9%であった。

【0199】（実施例9）実施例6で形成した基板を図6に示した真空装置65内に導入し、電極2、3間に電圧を印加し、各導電性膜4に電流を流し、フォーミング処理を行った。この工程により、各導電性膜4に第2の間隙6を形成した（図2（d））。

【0200】本実施例で用いたフォーミング工程の電圧波形を図3に示す。本実施例ではパルス幅を1msec、パルス間隔を10msecとし、矩形波の波高値（フォーミング時のピーク電圧）は5Vとし、フォーミング処理は約 1×10^{-6} Paの真空雰囲気下で60秒間行った。

【0201】続いてベンゾニトリルを 1×10^{-6} Pa導入し、電極2、3間に電圧を印加して活性化処理を行い、各素子にカーボン膜10の形成を行った（図2（e））。この時のパルス波形は図4に示した波形であり、そのパルス幅は1msec、パルス間隔10msecとし、±18Vの電圧を1時間印加した。その後真空装置65内を 1×10^{-6} Paまで排気した。

【0202】以上のようにして作成された100個の素子について、電極2、3間に、素子電圧15Vを印加し、その時に電極2、3間に流れる素子電流If及び、アノード電極64に捕捉された放出電流Ieを測定して電子放出特性を評価したところ、均一性の高い良好な電子放出特性が得られた。

【0203】続いてアノード電極64の代わりに蛍光膜とメタルバックを有するフェースプレート真空装置65内に配置した。こうして電子源からの電子放出を試みたところ、各電子放出素子に対応する蛍光膜が発光し、素子電流Ifに応じて発光の強さが変化した。こうして本素子が発光表示素子として機能することがわかった。また、各蛍光膜に形成された輝点は、均一性が高く、輝度の時間的な変化も少なかった。

【0204】（実施例10）実施例7で形成したフォーミング工程前の基板を用いて図5に示した画像形成装置を構成した。リアプレート51上に実施例7で形成したフォーミング工程前の基板57を配置し、該基板57の

3mm上方に、蛍光膜54とメタルバック55が形成されたフェースプレート56を支持枠52を介して配置し、接合部にフリットガラスを塗布して大気中400℃で10分焼成することで封着した。

【0205】次に完成した外囲器101内の雰囲気を不図示の排気管を通じ真空ポンプにて排気し、十分な真空中に達した後、容器外端子を用いて各電極2、3間に電圧を印加し、各導電性膜4を通電処理（フォーミング処理）することにより各導電性膜4に第2の間隙を形成した（図2（d））。

【0206】続いて外囲器101内にベンゾニトリルを 1×10^{-3} Pa導入し、各電極2、3間に電圧を印加して活性化処理を行った。この活性化処理においては、図4に示した波形のパルスを用いた。また、この時のパルス幅は1msec、パルス間隔10secとし、 ± 18 Vの電圧を1時間印加した。

【0207】続いて不図示の排気管をガスバーナーで熱することで溶着し外囲器101の封止を行なった。

【0208】そして、各電子放出素子50に容器外端子（ $D_{x1} \sim D_{xn}$ および $D_{y1} \sim D_{yn}$ ）を通じ電圧印加することにより電子放出させ、フェースプレートの蛍光膜を光らせて画像を表示した。その結果、均一性に優れた画像が長時間に渡り得られた。

【0209】（実施例11）図5、図13、図14を用いて本実施例で作成した画像形成装置の製造工程を説明する。

【0210】（1）素子電極形成工程S1

まず、図13（a）に示すように、ガラス基板57上に電極2、3を形成した。このとき、電極間隔を $20 \mu\text{m}$ 程度、電極の幅を $125 \mu\text{m}$ とした。

【0211】電極2、3を形成するにあたっては、予め基板57を洗剤、純水、有機溶剤を用いて十分に洗浄後、電極の材料を成膜し、フォトリソグラフィ法を用いてパターニングし、図13（a）に示した電極2、3を形成した。

【0212】（2）配線形成工程S2

次に、X方向配線58をスクリーン印刷法で形成した。配線材料としては、Agペーストインキ（（株）フリタケカンパニーリミテド 商品名NP-4035C）を用いて形成した（図13（b））。

【0213】続いて、層間絶縁層81を厚さ $20 \mu\text{m}$ 程度にスクリーン印刷法により印刷し、400℃にて60分間焼成を行なって形成した（図13（c））。

【0214】さらに、Y方向配線59をスクリーン印刷法で形成した。配線材料としては、Agペーストインキを用いて形成した（図14（d））。

【0215】（3）基体表面処理工程S3

次に、ガラス基板57の表面処理を行なう。ここで、少なくとも有機珪素化合物及び酸を含有する水系処理剤、具体的には、前記有機珪素化合物としてアミノ基を含有

するポリシロキサン（信越化学工業（株） 商品名KF-857）を0.5重量%、前記酸として酢酸0.1重量%を含む水系処理剤となる純水溶液を調製し、処理液Aとする。

【0216】続いて、ガラス基板57を洗浄槽にて純水で10分間流水洗浄した後、処理液Aを満たした処理槽中に3分間浸漬させ、表面エネルギーの調整処理を行った。

【0217】その後、ガラス基板57を処理槽から引き上げ、乾燥空気を表面に吹き付けて表面に残った処理液を除去した。

【0218】4）導電性膜形成工程S4

次に、図14（e）に示すように、各電極2、3間に導電性膜4を形成する。この導電性膜4を形成するにあたっては、先ず有機金属溶液（インク）を調整する。この有機金属溶液とは、導電性膜4に用いる材料を主要元素とする有機金属化合物の溶液である。具体的には、ポリビニルアルコールを重量濃度0.5%、2-プロパノールを重量濃度15%、エチレングリコールを重量濃度1%を溶解した水溶液に、酢酸パラジウムモノエタノールアミン錯体（ $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ）をパラジウム重量濃度が約0.15%となるように溶解して淡黄色溶液を得る。

【0219】上記溶液（インク）の液滴をインクジェット法によって、各電極2、3間を接続するように4回づつ付与した。その後、このガラス基板57を350℃の焼成炉にて30分間焼成し、導電性膜4を形成した（図14（e））。

【0220】上記のように形成された各導電性膜4の抵抗を測定したところ、表面処理によって各電極2、3及びガラス基板57の表面エネルギーが所望の値に制御されたために、均一性の高い導電性膜4が形成され、ドットの流れや弾きに起因する高抵抗化した導電性膜4はみられなかった。

【0221】（5）フェースプレート形成工程S5

次に、フェースプレート56を作製した。フェースプレート56は、ガラス基板53の内面に蛍光体が配置された蛍光膜54と、この蛍光膜54を覆うメタルバック55が形成された構成とした。蛍光体の配列は、三原色蛍光体の各蛍光体間ブラックストライプを設けた。これらは、いずれもスクリーン印刷法によって形成した。

【0222】（6）封着工程S6

上記の工程（1）～（4）で形成したガラス基板57をリアプレート51に固定した。続いて、該リアプレート51を、支持枠52を介してフェースプレート56と接合（封着）し外囲器101を形成した。支持枠52には予め通排気に使用される排気管（不図示）を接合していた。

【0223】（7）通電フォーミング工程S7

次に、外気101内を 1.3×10^{-5} Paまで排気後、

フォーミング用電源から電極2、3間に電圧を印加し、通電フォーミング処理を行って、第2の間隙を形成した。

【0224】(8) 通電活性化工程S8

次に、電極2、3間に電圧を印加した。この通電活性化処理により、カーボン膜が、前記第2の間隙内及びその近傍の導電性膜4上に形成され、電子放出部5が各導電性膜4に形成される(図14(f))。この通電活性化処理を行なうことで、電子放出特性の改善化が施されることになる。

【0225】(9) 排気管封止工程S9

次に、排気管より排気を充分に行った後、250℃で3時間外囲器101全体を加熱しながら排気した。最後にゲッタをフラッシュし、排気管を封止した。

【0226】このようにして、図5に示した画像形成装置の外囲器(表示パネル)101を作製し、図9に示した駆動回路を各配線に接続して画像形成装置を完成させた。

【0227】この画像形成装置により、端子 $D_{ox1} \sim D_{oxm}$ と端子 $D_{oy1} \sim D_{oyN}$ を通じて各素子に時分割で所定電圧を印加し、端子Hvを通じてメタルバック55に高電圧を印加することによって、任意のマトリクス画像パターンを表示することができた。本実施例の画像形成装置は、均一性の高い画像を長時間に渡って得ることができた。

【0228】(実施例12) 本実施例の導電性膜形成用金属組成物(インク)の調製法を以下に示す。

【0229】酢酸パラジウム0.5gにN-メチル-2-ピロリドンを加えて100gとし混合、溶解した。このパラジウム化合物溶液をポアサイズ0.25 μ mのメンブレンフィルターでろ過して本実施例の金属組成物(インク)を得た。N-メチル-2-ピロリドン自体の25℃における表面張力は41dyn/cm、粘度は1.7cPであった。

【0230】本実施例のインクを、図15に示したバブルジェットプリンタヘッドBC-01(キヤノン(株)製)に充填し、所定のヘッド内ヒータ222に外部より20Vの直流電圧を7 μ 秒印加して液滴を吐出させ、吐出ヘッドの横からCCDカメラにて吐出状態を観察したところ、数万個の液滴が良好に吐出した。

【0231】次に、本実施例の金属組成物(インク)を30℃にて1ヶ月間保存し安定性を評価したところ、外観の変色や目視での析出物も観察されず、インクの安定性は良好だった。

【0232】(比較例2) 実施例12において形成したインクに用いられたN-メチル-2-ピロリドンを酢酸エチルに変更した以外は実施例12と同様にして本比較例の金属組成物(インク)を調製した。

【0233】酢酸エチルの25℃における表面張力は24dyn/cm、粘度は0.4cPである。

【0234】この比較例2の金属組成物を実施例12と同様にしてバブルジェットプリンタヘッドBC-01に充填して液滴の吐出を行ったが、金属組成物がプリンタヘッドの先端から滴れ出して液溜りができてしまい、吐出電圧を印加しても液滴は吐出しなかった。

【0235】(比較例3) テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸0.66gに水を加えて100gとし混合、溶解した。このパラジウム化合物溶液をポアサイズ0.25 μ mのメンブレンフィルターでろ過して本比較例の金属組成物(インク)を得た。本比較例の金属組成物を実施例12と同様に30℃にて1ヶ月間保存し安定性を評価したところ、外観が薄レモン色から黒色へ変化し、また目視確認できる析出物も発生していた。このインクを実施例12で用いたインクジェット装置で吐出させてみたところ、吐出量の安定性が悪かった。

【0236】(実施例13) 本実施例で用いた導電性膜形成用金属組成物(インク)の調製法を以下に示す。

【0237】酢酸ニッケル0.5gにピリジンを加えて100gとし混合、溶解した。このニッケル化合物溶液をポアサイズ0.25 μ mのメンブレンフィルターでろ過して本実施例の金属組成物(インク)を得た。ピリジンの25℃における表面張力は36dyn/cm、粘度は0.9cPである。

【0238】本実施例の金属組成物を、図16に示したピエゾジェットプリンタFP510(キヤノン(株)製)の吐出ヘッドに充填し、外部より30Vの直流電圧を5 μ 秒印加して液滴を吐出させた。この様子を、実施例12と同様に吐出ヘッドの横からCCDカメラにて吐出状態を観察したところ、数万個の液滴が良好に吐出した。

【0239】次に、本実施例の金属組成物を実施例12と同様に30℃にて1ヶ月間保存し安定性を評価したところ、外観の変色や目視での析出物も観察されず、インクの安定性は良好だった。

【0240】(比較例4) 実施例13において、ピリジンを酢酸ブチルに変更した以外は実施例13と同様にして本比較例の金属組成物(インク)を調製した。酢酸ブチルの25℃における表面張力は25dyn/cm、粘度は0.7cPである。

【0241】本比較例の金属組成物を実施例13と同様にしてピエゾジェットプリンタFP510(キヤノン(株)製)の吐出ヘッドに充填して液滴の吐出を試みた。そして、この様子を観察したところ、吐出安定性が悪く、吐出電圧を印加しても液滴は吐出しない場合があった。

【0242】(実施例14) 本実施例の導電性膜形成用金属組成物(インク)の調製法を以下に示す。

【0243】酢酸パラジウム0.32gにピロールを加えて100gとし混合、溶解した。このパラジウム化合物溶液をポアサイズ0.25 μ mのメンブレンフィルタ

一でろ過して本実施例の金属組成物（インク）を得た。ピロールの25℃における表面張力は37 dyn/cm、粘度は1.2 cPである。

【0244】本実施例の金属組成物を、図16に示したピエゾジェットプリンタFP510（キヤノン（株）製）の吐出ヘッドに充填し、外部より30Vの直流電圧を5μ秒印加して液滴を吐出させた。そしてこの様子を、実施例12と同様に吐出ヘッドの横からCCDカメラにて吐出状態を観察したところ、数万個の液滴が良好に吐出した。

【0245】次に、本実施例の金属組成物を実施例12と同様に30℃にて1ヶ月間保存し安定性を評価したところ、外観の変色や目視での析出物も観察されず、インクの安定性は良好だった。

【0246】（比較例5）実施例14において、ピロールをジブチルアミンに変更した以外は実施例14と同様にして本比較例の金属組成物（インク）を調製した。ジブチルアミンの25℃における表面張力は25 dyn/cm、粘度は1.0 cPである。

【0247】本比較例の金属組成物を実施例14と同様にしてピエゾジェットプリンタFP510（キヤノン（株）製）の吐出ヘッドに充填して液滴の吐出を行ったが、金属組成物がプリンタヘッドの先端から滴れ出して液溜りができてしまい、吐出電圧を印加しても液滴は吐出しなかった。

【0248】（実施例15）本実施例の導電性膜形成用金属組成物（インク）の調製法を以下に示す。

【0249】酢酸パラジウム0.3gにモルホリンを加えて100gとし、混合、溶解した。このパラジウム化合物溶液をポアサイズ0.25μmのメンブレンフィルターでろ過して本実施例で用いる金属組成物（インク）を得た。モルホリンの25℃における表面張力は38 dyn/cm、粘度は2.2 cPである。

【0250】この金属組成物を、図16に示したピエゾジェットプリンタFP510（キヤノン（株）製）の吐出ヘッドに充填し、外部より30Vの直流電圧を5μ秒印加して液滴を吐出させた。この様子を、実施例12と同様に吐出ヘッドの横からCCDカメラにて吐出状態を観察したところ、数万個の液滴が良好に吐出した。

【0251】次に、本実施例の金属組成物を、実施例12と同様に、30℃にて1ヶ月間保存し安定性を評価したところ、外観の変色や目視での析出物も観察されず、インクの安定性は良好だった。

【0252】（比較例6）実施例15において、モルホリンを酢酸イソブチルに変更した以外は実施例15と同様にして本比較例の金属組成物（インク）を調製した。酢酸イソブチルの25℃における表面張力は23 dyn/cm、粘度は0.65 cPである。

【0253】本比較例の金属組成物を実施例15と同様にしてピエゾジェットプリンタFP510（キヤノン

（株）社製）の吐出ヘッドに充填して液滴の吐出を行ったが、金属組成物がプリンタヘッドの先端から滴れ出して液溜りができてしまい、吐出電圧を印加しても液滴は吐出しなかった。

【0254】（実施例16）以下、本実施例の電子放出素子として図1に示すタイプの電子放出素子を作成した。図2を用いて本実施例の電子放出素子の製造方法を述べる。

【0255】絶縁性基板1としてガラス基板を用い、これを有機溶剤により十分に洗浄後、該基板1表面上に、白金からなる電極2、3を形成した（図2（a））。この時、電極間隔は10μmとし、電極の幅を500μm、その厚さを1000Åとした。

【0256】実施例12のインクを、図15に示すバブルジェットプリンタヘッドBC-01（キヤノン（株）製）に充填し、所定のヘッド内ヒータ222に外部より20Vの直流電圧を7μ秒印加して前記電極2、3間の絶縁性基板1上に製膜した（図2（b））。

【0257】これを大気雰囲気中350℃のオーブン中で、15分加熱して前記インクを基板上で分解堆積させ導電性膜4を形成した（図2（c））。

【0258】続いて、導電性膜4を形成した基板を、図6の真空容器65内に設置し、真空ポンプ66にて内部を排気した。そして、十分な真空度に達した後、容器外端子を用いて電極2、3間に電圧を印加し導電性膜4に通電処理（フォーミング処理）することにより第2の間隙6を作成した（図2（d））。

【0259】フォーミング処理の電圧波形を図3に示す。本実施例ではパルス幅を1msec、パルス間隔を10msecとし、矩形波の波高値（フォーミング時のピーク電圧）は5Vとし、フォーミング処理は60秒間行った。

【0260】次に、真空容器内に室温下でベンゾニトリルを約 1.3×10^{-4} Pa導入して、素子電極間に電圧を印加して活性化を行い、カーボン膜10および第1の間隙7を形成することで電子放出部5を形成した（図2（e））。

【0261】以上のようにして作成された素子について、電極2、3間に素子電圧を印加し、アノード電極64に高電圧Vaを印加し、その時に流れる素子電流If及び放出電流Ieを測定して電子放出特性を評価したところ、良好な電子放出特性が得られた。

【0262】次に、アノード電極64の替わりに前述した蛍光膜とメタルバックを有するフェースプレート真空装置65内に配置した。

【0263】こうして電子放出素子からの電子放出を試みたところ蛍光膜の一部が発光し、素子電流Ieに応じて発光の強さが変化した。また、本実施例の素子の電子放出特性は、長時間に渡って良好で安定であった。

【0264】（実施例17）実施例16と同様に、絶縁

性基板1としてガラス基板を用いPもからなる素子電極を形成した。

【0265】そして、実施例15の金属組成物(インク)をピエゾジェットプリンタFP510(キヤノン(株)製)の吐出ヘッドに充填し、外部より30Vの直流電圧を5μ秒印加して前記電極2、3間のギャップ部分に前記インクを付与した。この基板を350℃で12分加熱して酸化パラジウムからなる導電性膜4を形成した。

【0266】実施例16と同様にして、所定の通電フォーミング工程および、活性化工程を行ない、電子放出素子としての評価を行なったところ実施例16と同様に、良好な電子放出特性が得られた。

【0267】(実施例18)本実施例では、図5に示した画像形成装置を作成した。

【0268】本実施例では、実施例16で作成したインクを用い、図8に示したようにマトリクス状に配線された導電性膜4をガラス基板上に縦240、横720個並べ、合計172800個作製した。ピエゾジェットプリンタで吐出中に金属組成物の液垂れや不吐出も発生することなく、全ての導電性膜4が均一性高く作製できた。

【0269】次に、上記のようにして作成したガラス基板57をリアプレート51上に固定した後、リアプレート51の3mm上方に蛍光膜54とメタルバック55が形成されたフェースプレート56を支持枠を介し配置して、接合部にフリットガラスを塗布し大気中400℃で10分焼成することで封着し、外囲器101を形成した。

【0270】次に、完成した外囲器101内の雰囲気は排気管を通じ真空ポンプにて排気し、十分な真空度に達した後、容器外端子を用いて各電極2、3間に電圧を印加し、各導電性膜4を通電処理(フォーミング処理)することにより、図2(d)に示すように、第2の間隙6を形成した。

【0271】さらに、外囲器101内に、ベンゾニトリルを導入し、容器外端子を通じて、各電極2、3間に電圧を印加し、図2(e)に示すように、各素子にカーボン膜10を形成すると共に、電子放出部5を形成した。

【0272】続いて、 1.3×10^{-4} Pa程度の真空中で排気管をガスバーナーで熱することで溶着し外囲器101の封止を行ない本発明の画像形成装置を構成した。

【0273】以上のように完成した本発明の画像形成装置において、各電子放出素子に容器外端子を通じ電圧印加することにより電子放出させ、高圧端子を通じ数kV以上の高圧を印加して画像を表示したところ、均一性の高い表示画像を長期に渡り、得ることができた。

【0274】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、導電性膜形成用材料を含む液体の液滴の拡がりを制御することができる。また、形状バラツキの小さい導電性膜

を安定性・再現性良く作製することができる。その結果、良好な電子放出特性を有する電子放出素子、均一性が高く良好な電子放出素子を多数配置した電子源、さらには均一性が高く良好な表示品位の画像形成装置を提供することができる。

【0275】また、本発明によれば、導電性膜を歩留り高く、安価に形成でき、その結果、歩留まり高く安価な電子放出素子、電子源及び画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電子放出素子の一例を示す模式図である。

【図2】本発明の電子放出素子の製造方法を説明するための模式図である。

【図3】実施例で用いた通電フォーミング波形である。

【図4】実施例の活性化工程で用いたパルス波形である。

【図5】本発明の画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図である。

【図6】実施例で用いた真空処理装置の概略構成図である。

【図7】実施例2で用いた電子放出素子のテスト基体の平面図である。

【図8】実施例4で用いた電子源の一部を示す模式図である。

【図9】実施例1でテレビジョン表示を行う為の駆動回路の構成図である。

【図10】従来の表面伝導型電子放出素子の模式図である。

【図11】表面伝導型電子放出素子の模式図である。

【図12】表面伝導型電子放出素子の作成工程を示す模式図である。

【図13】本発明の電子源の作成工程の一部を示す模式図である。

【図14】本発明の電子源の作成工程の一部を示す模式図である。

【図15】インクジェット装置の一例の模式図である。

【図16】インクジェット装置の他の一例の模式図である。

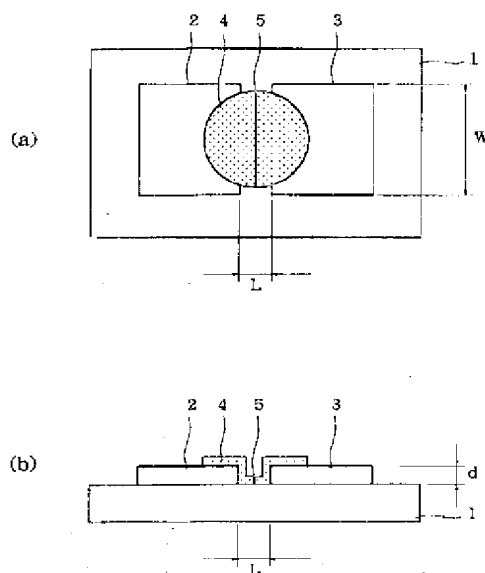
【符号の説明】

- 1 基板
- 2, 3 電極
- 4 導電性膜
- 5 電子放出部
- 6 第二の間隙
- 7 第一の間隙
- 10 炭素を含む膜
- 50 電子放出素子
- 51 リアプレート
- 52 支持枠

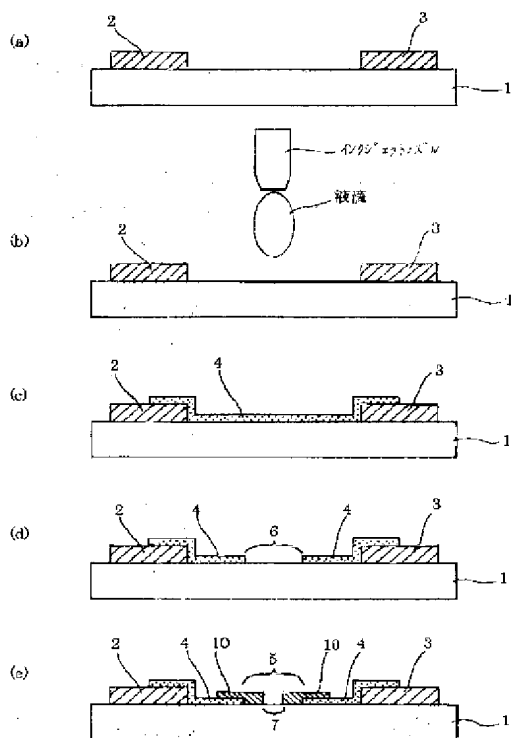
- 53 ガラス基板
- 54 蛍光膜
- 55 メタルバック
- 56 フェースプレート
- 57 電子放出素子を複数配した電子源基板
- 58 行方向配線（X方向配線）
- 59 列方向配線（Y方向配線）
- 60 電極2、3間の導電性膜4を流れる素子電流 I_f を測定するための電流計
- 61 電子放出素子に素子電圧 V_f を印加するための電源
- 62 素子の電子放出部5より放出される放出電流 I_e を測定するための電流計
- 63 アノード電極64に電圧を印加するための高圧電

- 源
- 64 素子の電子放出部5より放出される放出電流 I_e を捕捉するためのアノード電極
- 65 真空容器
- 66 排気ポンプ
- 67 活性化工程を行う際に使用する有機ガス発生源
- 81 層間絶縁層
- 101 表示パネル
- 102 走査回路
- 103 制御回路
- 104 シフトレジスタ
- 105 ラインメモリ
- 106 同期信号分離回路
- 107 変調信号発生器

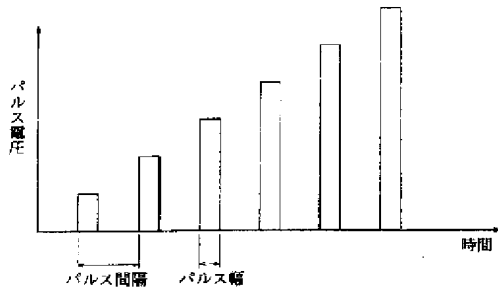
【図1】



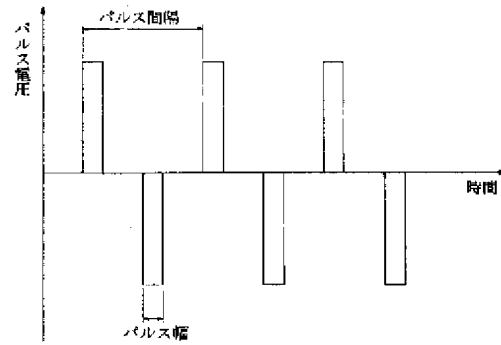
【図2】



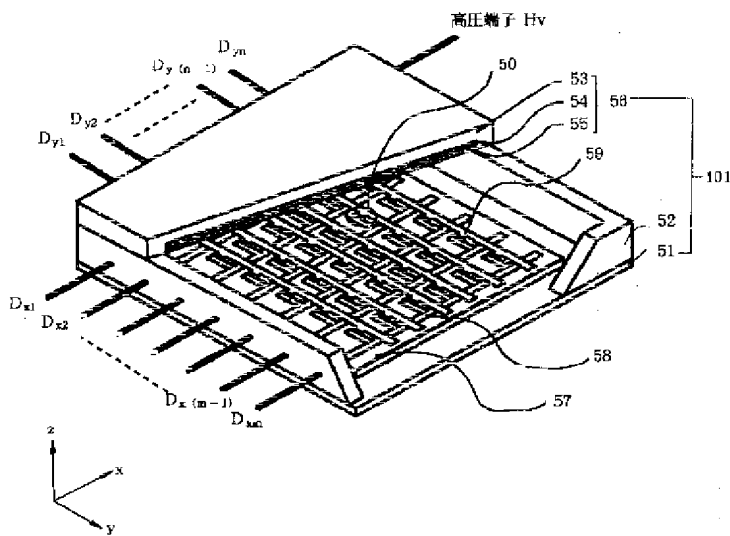
【図3】



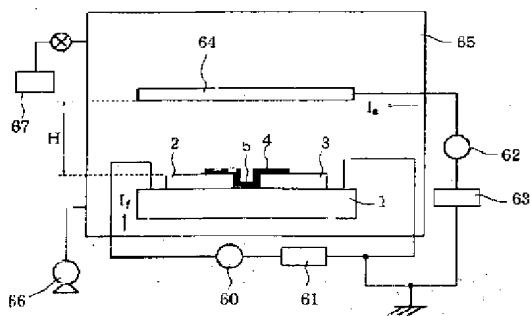
【図4】



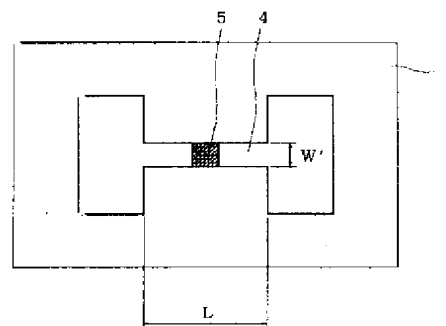
【図5】



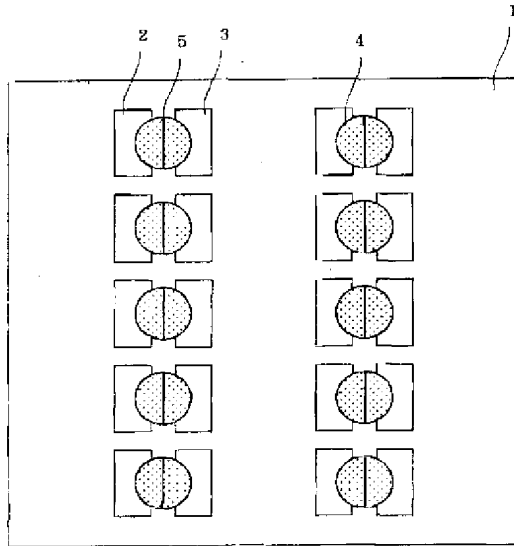
【図6】



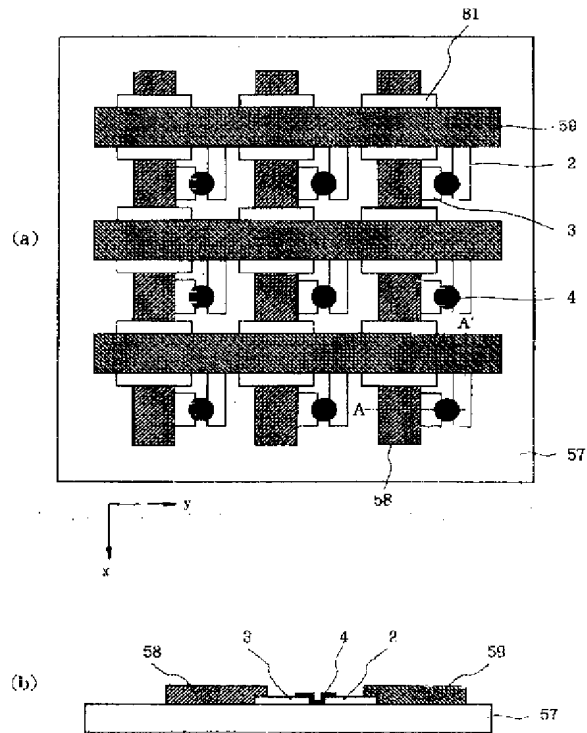
【図10】



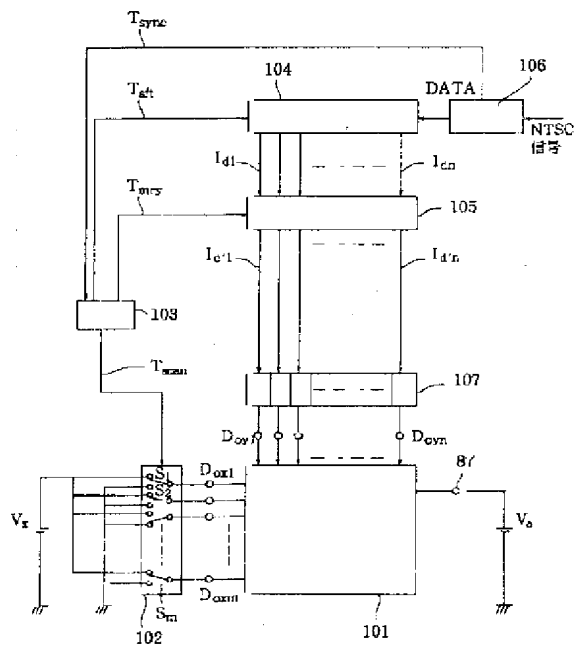
【図7】



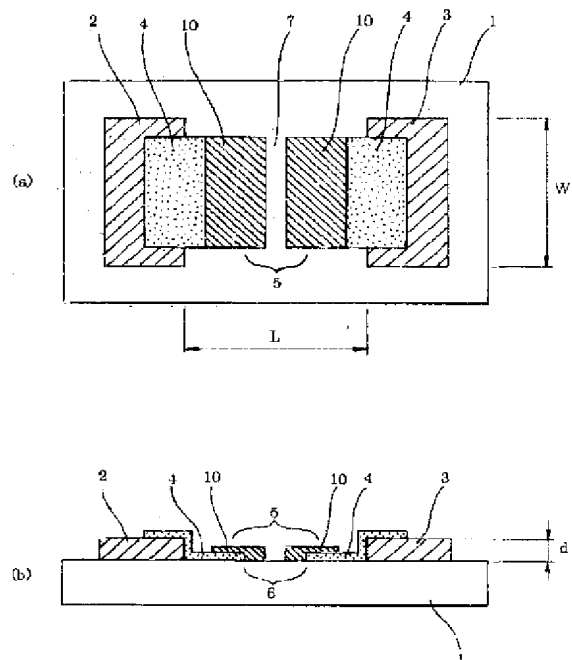
【図8】



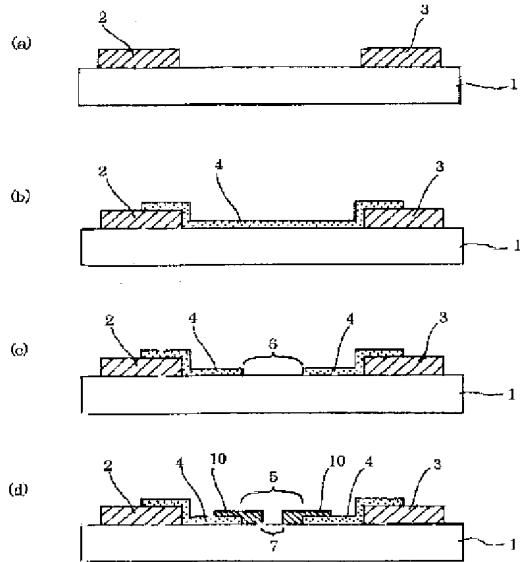
【図9】



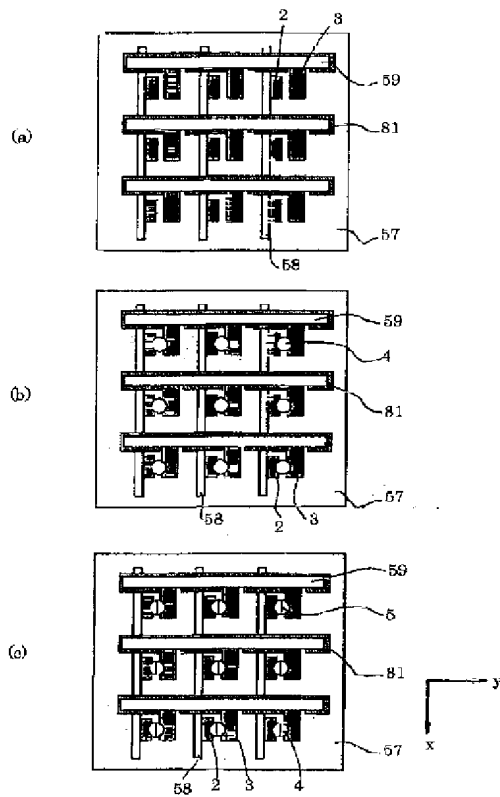
【図11】



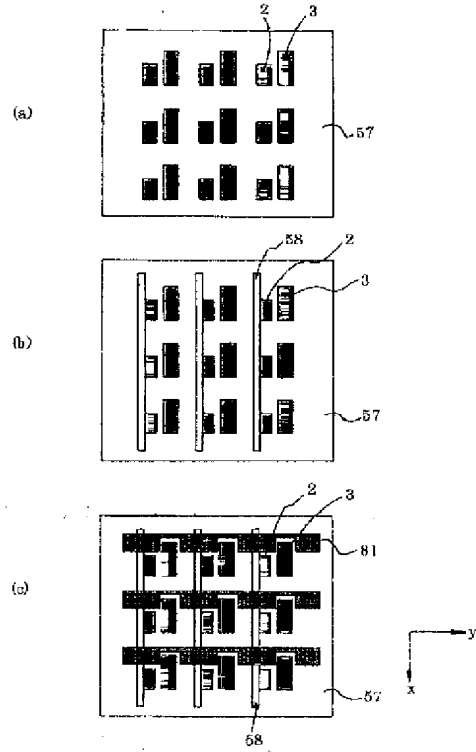
【例 12】



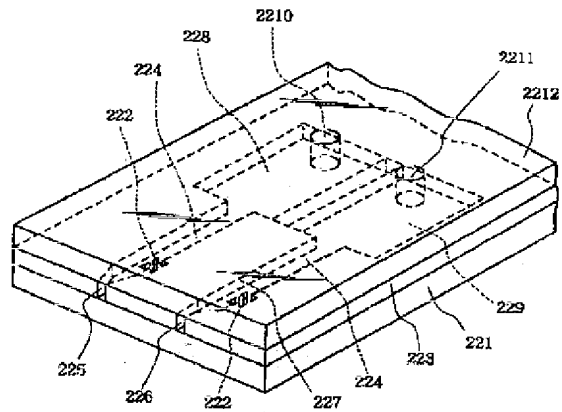
【图 1-4】



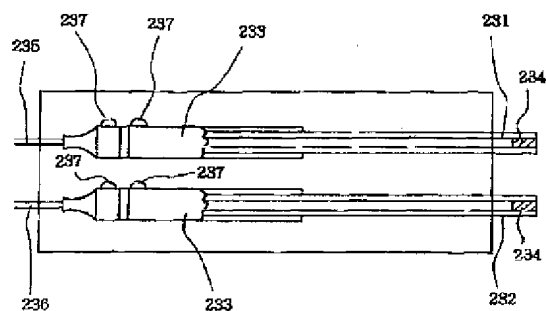
【例 13】



【図 15】



【図16】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平11-48497

(72)発明者 小嶋 誠

(32)優先日 平成11年2月25日(1999. 2. 25)

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

(33)優先権主張国 日本(JP)

ノン株式会社内